

CAPITOLO 24

ENTROPIA E SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

Possiamo immaginare una quantità di processi che non avvengono mai, anche se non violano il principio di conservazione dell'energia. Per esempio il caffè in una tazzina potrebbe ben convertire un poco della sua energia interna, di cui, se è ben caldo, è largamente dotato, per convertirla in energia cinetica rotazionale e mettersi a roteare attorno all'immobile cucchiaino! E così un bicchiere d'acqua fredda potrebbe anche trasferire spontaneamente un po' del suo calore all'aria che lo circonda e, mentre scalda quest'ultima, diventare un bel cubetto di ghiaccio! Eppure siamo abituati a vedere questi fenomeni che si svolgono naturalmente, ma solo nel senso inverso. La seconda legge della termodinamica, di cui ci occuperemo tra poco, tratta proprio del verso in cui avvengono questi processi. Si dice talvolta che questa legge attribuisce alla «freccia del tempo» un senso preferenziale, indicando in quale verso, rispetto al verso di scorrimento del tempo, si evolvono spontaneamente certi sistemi.

Abbiamo studiato come la legge zero della termodinamica introduca il concetto di temperatura. Così la prima legge ci ha portati al concetto di energia interna. Anche la seconda legge porta con sé un nuovo concetto: l'entropia, una grandezza funzionale all'enunciazione di questo nuovo principio della termodinamica. La esamineremo dal punto di vista macroscopico e microscopico.

24.1 PROCESSI A SENSO UNICO

Esiste una proprietà del mondo fisico in cui viviamo che si presenta in modo quanto mai naturale, ma che nello stesso tempo è bizzarra al limite della credibilità. Eppure, ci siamo talmente abituati, che non ci pensiamo praticamente mai. Eccola:

tutti i processi che avvengono in natura procedono in un solo senso. Mai, di loro spontanea volontà, procedono in senso inverso.

Consideriamone degli esempi:

Esempio 1: Lasciamo cadere un sasso. Finisce per terra. Di sua iniziativa, non si è mai visto un sasso che si sollevi da terra per finirci in mano.

Esempio 2: Se dimenticate il caffè sul tavolo, si raffredda. Da solo, non si è mai visto un caffè che si scaldi.

Esempio 3: Immettiamo una goccia d'inchiostro in una scodella d'acqua. Dopo un po' l'inchiostro si ritrova distribuito uniformemente in tutta la scodella. Mai viste delle molecole d'inchiostro che, spontaneamente, si radunino a formare una sferetta d'inchiostro nell'acqua!

Se raccontate di aver visto qualcuno di questi fenomeni accadere al rovescio, il minimo che vi possono ribattere è di avere esagerato con la dose di grappa o, in alternativa, vi invitano a cercare dove sta il trucco.

Definiamo questi processi a senso unico come *irreversibili*, un termine che significa: una volta avviato un processo (irreversibile), esso continua a procedere. Più precisamente, si vuol dire che è impossibile, con piccole modifiche dell'ambiente in cui si svolge, far sì che il processo cambi verso. Sostanzialmente, tutti i processi che avvengono in natura sono irreversibili.

Si noti che, sebbene nel «senso sbagliato» non avvenga alcuno degli eventi sopradescritti, ciò non comporterebbe di

per sé violazione del principio di conservazione dell'energia. Rivediamo gli esempi.

Esempio 1: Il pavimento potrebbe benissimo cedere un poco di calore al sasso fermo per terra e fornirgli energia cinetica sufficiente ad arrivare sino alle nostre mani. Ma non lo fa.

Esempio 2: Qui non si tratta di trasformare energia da un tipo all'altro, ma solo di trasferire energia termica in un senso o nell'altro. Il calore potrebbe benissimo fluire dall'aria circostante al caffè della tazzina, anziché l'inverso. Ma non lo fa.

Esempio 3: Qui non si tratta nemmeno di trasferire energia. Si richiede solo che tutte le molecole d'inchiostro, libere di muoversi nell'acqua, ritornino simultaneamente verso il loro sito originario. Non succede mai.

Non è l'energia del sistema che controlla il senso dei processi irreversibili; è un'altra proprietà che introdurremo in questo capitolo, l'entropia (simbolo S) del sistema. Anche se non abbiamo avuto ancora occasione fino a questo momento di introdurre l'entropia, essa è una funzione dello stato di un sistema né più né meno come la temperatura, la pressione, il volume e l'energia interna. Definiremo l'entropia nel prossimo paragrafo, ma, per sapere ora cosa ci aspetta, ne anticipiamo la sua caratteristica focale, legata al principio di entropia:

quando in un sistema chiuso avviene un processo irreversibile, l'entropia del sistema aumenta sempre; non diminuisce mai.

L'entropia si differenzia dall'energia anche perché non obbedisce ad alcun principio di conservazione. Qualunque sia la variazione che avviene all'interno di un sistema, la sua energia rimane costante, mentre la sua entropia aumenta inesorabilmente non appena vi si svolgono processi irreversibili.

In questo capitolo avremo a che fare con *variazioni* di entropia, cioè con ΔS piuttosto che con valori assoluti di S . Quando in un sistema avviene un processo irreversibile, il principio di entropia impone che sia $\Delta S > 0$. I processi «a rovescio» su cui abbiamo fantasticato, se accadessero presenterebbero $\Delta S < 0$ e violerebbero il principio di entropia.

Abbiamo due modi equivalenti di definire una variazione d'entropia di un sistema: (1) un approccio macroscopico, che coinvolge i trasferimenti termici e la temperatura a cui avvengono; (2) un approccio microscopico, che coinvolge il numero di disposizioni in cui possono trovarsi gli atomi e molecole componenti del sistema. Presentiamo il primo approccio nel prossimo paragrafo e il secondo nel Paragrafo 24.9.

24.2 DEFINIZIONE DI VARIAZIONE ENTROPICA

Definiamo ora la variazione d'entropia ΔS che si verifica quando un sistema chiuso passa da un ben definito stato

iniziale a un altro ben definito stato finale attraverso un processo che si possa descrivere come *reversibile*. In un processo, o trasformazione, reversibile le variazioni che produciamo nel sistema e nel suo ambiente sono piccole; rovesciando il senso di queste trasformazioni, il sistema e il suo ambiente ritornano alle condizioni di partenza. Per esempio, se poniamo un blocco metallico caldo a contatto con uno freddo, si trasferisce del calore dal primo al secondo. Questa è una trasformazione irreversibile; non possiamo invertire alcun passaggio di questa trasformazione, ciò che comporterebbe un'inversione del flusso termico e tenderebbe a riportare i blocchi alle loro temperature originarie. Consideriamo invece un pezzo metallico appoggiato su una piastra calda a temperatura T . Se aumentiamo la temperatura della piastra di una piccola quantità dT , una quantità elementare di calore dQ si trasferirà dalla piastra calda al pezzo metallico. Se poi *diminuiamo* la temperatura della piastra di un'uguale differenza dT , altrettanto calore dQ si trasferirà dal pezzo alla piastra. Il pezzo metallico e la piastra si ritrovano così alle condizioni originarie; quando si trasferisce calore in questo modo il processo è reversibile.

Facciamo ora un altro esempio. Consideriamo il gas contenuto nel cilindro della Figura 21.13. Se togliamo un piccolo numero di pallini di piombo dal contenitore sopra al pistone, una piccola quantità di calore dQ si trasferirà dal serbatoio termico al gas; rimettendo i pallini al loro posto, altrettanto calore dQ tornerà dal gas al serbatoio termico. Il sistema e l'ambiente circostante riacquistano così le condizioni originarie dopo questa trasformazione reversibile.

In un processo veramente reversibile non dovrebbero esserci perdite di energia dovute a turbolenza, attrito o ad altri fenomeni dissipativi. È chiaro dunque che il processo reversibile è una pura astrazione, perché tutti i processi naturali comportano in realtà perdite dissipative e quindi sono irreversibili. Per esempio, se il pistone di Figura 21.13 si muove nel cilindro con attrito, ricollocando i pallini di piombo esso non tornerà all'esatta posizione di partenza. Possiamo però, con accorgimenti raffinati, avvicinarci senza limiti alle condizioni di reversibilità. Ad ogni modo la trasformazione rigorosamente reversibile è una semplice e utile astrazione che ci aiuta ad analizzare e capire processi più complicati, proprio come il gas perfetto costituisce un modello istruttivo per comprendere il comportamento dei gas reali.

Iniziamo la trattazione dell'entropia definendo semplicemente la variazione d'entropia per una trasformazione reversibile ed esaminandone le conseguenze. La definizione è

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{reversibile}). \quad (24.1)$$

Qui dQ rappresenta l'incremento di energia termica, altrimenti detta calore, che si trasferisce dal o verso il sistema (chiuso) alla temperatura T (in kelvin). L'integrale è esteso dallo stato iniziale «i» allo stato finale «f». In questa definizione sono egualmente importanti sia il calore dQ trasferito sia la temperatura T a cui avviene il trasferimento.

Se la trasformazione è isoterma, il trasferimento di calore si svolge tutto alla stessa temperatura T e l'Equazione 24.1 si può scrivere come

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{reversibile, isoterma}). \quad (24.2)$$

Dato che la temperatura T (in kelvin) è sempre una quantità positiva, ne consegue che, nelle Equazioni 24.1 e 24.2, la variazione entropica assume lo stesso segno del calore Q . Vale a dire che, nel caso si *aggiunga* calore (reversibilmente) al sistema chiuso ($Q > 0$), l'entropia del sistema *aumenta* ($\Delta S > 0$); viceversa accade se il calore viene sottratto al sistema. L'unità di misura dell'entropia, che discende da questa definizione, è il J/K.

Entropia come proprietà di stato

Se l'entropia non fosse una vera proprietà di un dato stato d'equilibrio, al pari della pressione, dell'energia interna e della temperatura, non la troveremmo un granché utile. Dimostriamo ora specificatamente che l'entropia è davvero una tal *funzione di stato* per l'importante caso del gas perfetto.

Scriviamo dapprima la prima legge della termodinamica in forma differenziale:

$$dQ + dL = dE_{\text{int}}.$$

Sostituiamo $-p dV$ a dL e, in base all'Equazione 23.31, anche $nC_V dT$ a dE_{int} . Risolvendo rispetto a dQ troviamo

$$dQ = p dV + nC_V dT.$$

Avvalendoci della legge del gas perfetto sostituiamo p con nRT/V e dividiamo per T :

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}.$$

Integriamo ora ciascuno dei termini di questa equazione tra un arbitrario stato iniziale e un arbitrario stato finale. Il primo membro non è che la variazione d'entropia come definita dall'Equazione 24.1, e quindi

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

Non abbiamo imposto alcun percorso lungo il quale eseguire l'integrazione. Significa che questo risultato vale per qualunque trasformazione (reversibile) tra lo stato iniziale e lo stato finale. La variazione d'entropia dunque dipende solo dalle proprietà degli stati iniziale (T_i e V_i) e finale (T_f e V_f). Non ha alcuna importanza quale tipo di processo abbia seguito il gas ideale per passare dallo stato iniziale a quello finale. L'entropia è davvero una funzione di stato, caratteristica di un certo stato del sistema, e indipendente da come il sistema si sia evoluto per giungere a quello stato.

PROBLEMA SVOLTO 24.1 Un recipiente isolato contiene 1,8 kg di acqua a temperatura iniziale di 20 °C. Viene collocato su una piastra di riscaldamento e si comincia lentamente a scaldare la

piastra fino alla temperatura di 100 °C, quando l'acqua comincia a bollire. Di quanto varia l'entropia dell'acqua durante questo processo?

Soluzione L'acqua e la piastra sono sostanzialmente in costante equilibrio termico grazie alla lentezza del procedimento; la trasformazione è dunque reversibile. Questo significa che, interrompendo in qualunque momento la crescita di temperatura della piastra e invertendo il senso di variazione di temperatura, si arresta immediatamente anche il riscaldamento dell'acqua e la sua temperatura inizia subito a scendere. Come sistema abbiamo scelto la sola acqua e, siccome il processo è reversibile, siamo autorizzati all'uso della (24.1) per calcolare la variazione d'entropia.

La quantità di calore richiesta per elevare la temperatura dell'acqua di un incremento dT è

$$dQ = mc dT,$$

in cui m è la massa dell'acqua e c è il suo calore specifico. L'Equazione 24.1 diviene dunque

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc dT}{T} = \\ &= mc \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = \\ &= (1,8 \text{ kg})[4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \ln \frac{(273 + 100) \text{ K}}{(273 + 20) \text{ K}} = \\ &= 1820 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Si noti la necessità di convertire le temperature in kelvin per soddisfare le richieste della (24.1), e si osservi che la variazione d'entropia risulta positiva perché abbiamo fornito calore al sistema per accrescerne la temperatura.

24.3 VARIAZIONI ENTROPICHE NEI PROCESSI IRREVERSIBILI

L'Equazione 24.1 ci permette di calcolare le variazioni d'entropia solo per quei processi che risultano reversibili. Sappiamo però che questi processi, al pari del gas perfetto, sono idealizzazioni. Tutte le trasformazioni nel mondo reale comportano attriti, turbolenze o qualche altro fenomeno dissipativo che ne inficia la reversibilità. Come facciamo dunque a calcolarne la variazione entropica?

Possiamo contare sul fatto che l'entropia è una proprietà di stato. Quando si verifica una trasformazione da un certo stato iniziale a un altro stato finale, la variazione entropica dipende solo da questi due stati, e non da come si sia svolta la trasformazione e quindi nemmeno dalle sue caratteristiche di reversibilità. Per calcolare la variazione ΔS d'entropia per un sistema che evolve dallo stato «i» allo stato «f» possiamo quindi comportarci nel seguente modo.

1. Individuiamo una trasformazione reversibile che congiunga i medesimi due stati. Tra le molte possibili, egualmente valide al nostro scopo, sceglieremo quella che ci fa più comodo per caratteristiche di semplicità.

2. Applichiamo l'Equazione 24.1 per calcolare il ΔS di questa *trasformazione reversibile equivalente*. Il risultato sarà valido anche per la nostra trasformazione irreversibile.

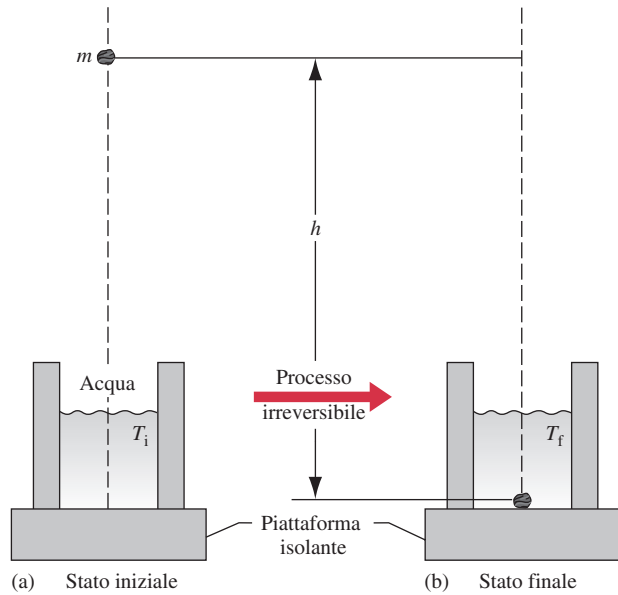


FIGURA 24.1 Processo irreversibile tra due stati di equilibrio. Un sasso di massa m viene lasciato cadere da un'altezza h in un secchio d'acqua termicamente isolato. La temperatura dell'acqua e del sasso aumentano dal valore iniziale T_i al valore finale T_f .

Vediamo come funziona questo metodo applicandolo al più familiare dei processi irreversibili che abbiamo citato, quello del sasso che cade dell'Esempio 1 nel Paragrafo 24.1. La Figura 24.1a illustra lo stato iniziale del sistema. Per rendere più semplice la comprensione, lasciamo cadere il sasso in un secchio d'acqua termicamente isolato. La Figura 24.1b riporta invece lo stato finale del sistema: il sasso giace sul fondo del secchio, mentre la temperatura dell'acqua e del sasso sono passate da un valore T_i a un valore T_f .

Il sistema è costituito dal *sasso + acqua*. Attraverso i confini del sistema non avviene trasferimento di calore e quindi $Q = 0$. Si ha invece svolgimento di lavoro sul sistema, compiuto dalla forza esterna di gravità, nella misura di $L = +m_sgh$, ove m_s rappresenta la massa del sasso. Per la prima legge della termodinamica si ha dunque

$$\Delta E_{\text{int}} = Q + L = 0 + m_sgh = +m_sgh.$$

L'incremento di energia interna si manifesta sotto forma di lieve incremento di temperatura del sistema sasso + acqua.

Applichiamo ora il primo passo del nostro procedimento: cerchiamo una trasformazione reversibile che congiunga i due stati di Figura 24.1. Nella Figura 24.2a il secchio, anziché su un supporto isolante, si trova su un serbatoio termico a temperatura regolabile fissata sul valore T_i . Non faremo cadere il sasso liberamente, ma lo tratteremo con una corda e lo abbasseremo molto lentamente. Quando il sasso entra in acqua cominciamo ad aumentare gradatamente la temperatura del serbatoio termico fino alla temperatura T_f . Gli stati iniziale e finale di Figura 24.2 sono gli stessi della Figura 24.1.

La trasformazione illustrata in Figura 24.2 è rigorosamente reversibile. Potremmo invertire il senso del processo con modestissimi cambiamenti nell'ambiente del sistema:

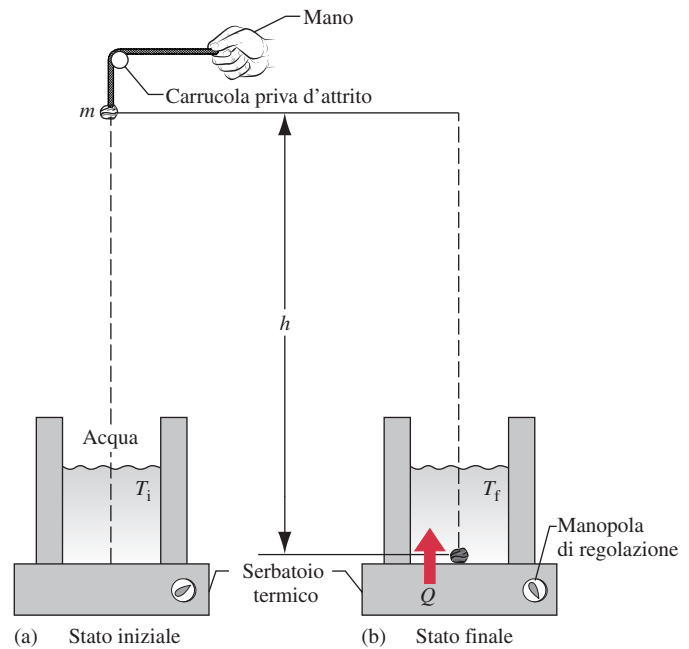


FIGURA 24.2 Processo irreversibile che congiunge gli stessi stati iniziale e finale della figura precedente. Il secchio d'acqua ora è a contatto di un *serbatoio termico*, la cui temperatura è regolabile agendo sulla *manopola*. Dapprima si cala lentamente il sasso trattenendolo con una corda, poi si alza lentamente la temperatura dell'acqua e del sasso da T_i a T_f regolando la temperatura con la manopola. Durante il processo si trasferisce l'energia termica Q dal serbatoio all'acqua.

alzando il sasso anziché abbassarlo e sottraendo calore dall'acqua col serbatoio termico anziché fornirne.

Esaminiamo ora i trasferimenti di energia che avvengono nella trasformazione equivalente di Figura 24.2. La forza risultante che agisce sul sasso ora è nulla perché la forza di gravità è controbilanciata dalla forza di tensione nella corda. Quindi $L = 0$. Dato che gli stati finale e iniziale sono gli stessi di prima ed essendo l'energia interna una funzione di stato, dev'essere $\Delta E_{\text{int}} = +m_sgh$. La prima legge della termodinamica ci dà quindi

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E_{\text{int}} - L = \\ &= m_sgh - 0 = +m_sgh. \end{aligned} \quad (24.3)$$

Il calore Q somministrato al sistema proviene dal serbatoio termico di cui eleviamo la temperatura da T_i a T_f . Conoscendo Q possiamo calcolare la variazione entropica per questa trasformazione reversibile equivalente grazie all'Equazione 24.1. Dato che Q è positivo (il calore entra nel sistema) l'entropia subirà un incremento positivo. *Questo stesso incremento subirà il processo irreversibile di Figura 24.1.*

Nei prossimi tre esempi esamineremo tre processi irreversibili in sistemi chiusi e dimostreremo che, in accordo con il principio di entropia, quest'ultima aumenta sempre.

PROBLEMA SVOLTO 24.2 Un sasso di massa $m_s = 1,5$ kg cade per un'altezza $h = 2,5$ m dentro a un secchio d'acqua di massa $m_a = 4,5$ kg come in Figura 24.1. La temperatura iniziale

dell'acqua e del sasso è di 300 K. (a) Quant'è l'incremento di temperatura ΔT del sistema *sasso + acqua*? (b) Quant'è la variazione entropica ΔS del sistema? (c) Quanto sarebbe la variazione entropica per il processo inverso, in cui l'acqua cede calore al sasso che lo converte in energia cinetica e sale per aria di 2,5 m (ciò che non avviene mai)? Il calore specifico dell'acqua è $c_a = 4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ e quella del sasso $c_s = 790 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Soluzione (a) La Figura 24.2 mostra una trasformazione reversibile equivalente, utile per calcolare la variazione d'entropia del sasso in caduta. Il calore Q trasferito, espresso in funzione del salto termico ΔT del sistema, è, per la trasformazione reversibile equivalente di Figura 24.2b,

$$Q = m_a c_a \Delta T + m_s c_s \Delta T, \quad (24.4)$$

una quantità positiva. Dall'Equazione 24.3 vediamo che Q è dato anche da

$$Q = m_s g h = (4,5 \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2)(2,5 \text{ m}) = +110 \text{ J}.$$

Combinandola con la (24.4) e risolvendola rispetto a ΔT si ottiene

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{Q}{m_a c_a + m_s c_s} = \\ &= \frac{+110 \text{ J}}{(4,5 \text{ kg})[4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] + (1,5 \text{ kg})[790 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]} = \\ &= +5,5 \cdot 10^{-3} \text{ K} = +5,5 \text{ mK}. \end{aligned}$$

La temperatura è una variabile di stato e quindi questo salto termico vale sia per la trasformazione reversibile equivalente di Figura 24.2, sia per quella irreversibile di Figura 24.1.

(b) Ora calcoliamo la variazione entropica per la trasformazione reversibile equivalente di Figura 24.2. La variazione di temperatura è così piccola che possiamo considerare il processo isoterico a temperatura di 300 K. Siamo ora in grado di calcolare ΔS con l'Equazione 24.2:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{+110 \text{ J}}{300 \text{ K}} = +0,37 \text{ J/K}.$$

Il calore Q viene ceduto al sistema dal serbatoio termico e quindi è positivo. Di conseguenza anche ΔS è positivo e corrisponde a una *crescita* di entropia.

Sebbene ΔS sia stato valutato per la trasformazione reversibile di Figura 24.2, esso vale anche per il processo di Figura 24.1. La caduta di un sasso provoca un aumento di entropia del sistema, come vuole il principio d'entropia.

(c) Nel processo inverso occorrerebbe trasferire una quantità $Q = -110 \text{ J}$ asportandola dal sistema di Figura 24.1b e causando una *diminuzione* di temperatura di 5,5 mK. Il sasso, acquistando quest'energia sotto forma cinetica, balzerebbe in alto fino a un'altezza di 2,5 m ripristinando il sistema nella configurazione iniziale di Figura 24.1a. Il calcolo della variazione entropica si eseguirebbe allo stesso modo salvo che Q sarebbe negativo e tale quindi risulterebbe anche ΔS . Questo processo vedrebbe quindi variare l'entropia del sistema di $-0,37 \text{ J/K}$, violando il principio di entropia.

Potreste essere tentati di affermare: "questo processo all'inverso non accade perché violerebbe il principio di entropia". Sarebbe meglio dire che: "avendo osservato che nessun processo alla rovescia come questo accade, i fisici hanno pensato di correlare l'inesistenza di tali fenomeni formulando il principio di entropia".

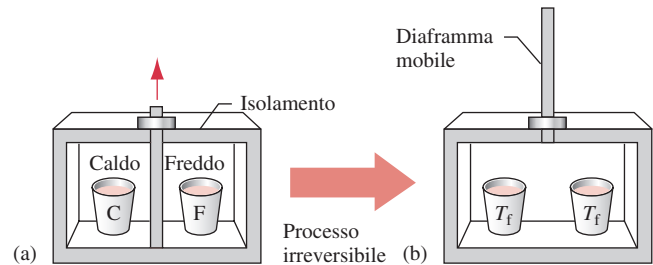


FIGURA 24.3 Problema svolto 24.3. (a) Allo stato iniziale due bicchieri di acqua F e C, identici salvo che per la temperatura, si trovano in un contenitore isolati dall'ambiente e separati tra loro. (b) Rimuovendo il diaframma isolante, i bicchieri scambiano calore e raggiungono lo stato finale caratterizzato da un'unica temperatura comune T_f . Il processo è irreversibile.

PROBLEMA SVOLTO 24.3 La Figura 24.3a mostra un bicchiere di carta contenente una massa $m = 0,57 \text{ kg}$ di acqua calda e un altro identico di acqua fredda. La temperatura dell'acqua calda è inizialmente $T_{iC} = 90^\circ \text{C} = 363 \text{ K}$; quella dell'acqua fredda è $T_{iF} = 10^\circ \text{C} = 283 \text{ K}$. Rimuovendo il setto isolante di separazione, come in Figura 24.3b, i bicchieri giungono alla fine all'equilibrio termico alla temperatura $T_f = 50^\circ \text{C} = 323 \text{ K}$. Calcolare la variazione d'entropia per questa trasformazione irreversibile. Si trascuri la capacità termica del bicchiere. Il calore specifico dell'acqua è $4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Soluzione Come sempre in questi casi di processi irreversibili, occorre prima trovare una trasformazione reversibile equivalente che congiunga i medesimi stati iniziale e finale. La Figura 24.4 ne mostra un possibile esempio.

Passo 1: Regolata la temperatura del serbatoio termico a $T_{iC} = 363 \text{ K}$, sistemiamo il bicchiere di acqua calda (C) a contatto col serbatoio termico e racchiudiamolo in un involucro isolante. Abbassiamo poi lentamente la temperatura del serbatoio termico fino a $T_f = 323 \text{ K}$. Ad ogni incremento infinitesimo di temperatura dT si trasferisce dall'acqua un calore infinitesimo $dQ = mc dT$. La variazione entropica corrispondente, calcolata con l'Equazione 24.1, è

$$\begin{aligned} \Delta S_C &= \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_{iC}}^{T_f} \frac{mc dT}{T} = \\ &= mc \ln \frac{T_f}{T_{iC}} = \\ &= (0,57 \text{ kg})[4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \ln \frac{323 \text{ K}}{363 \text{ K}} = -279 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

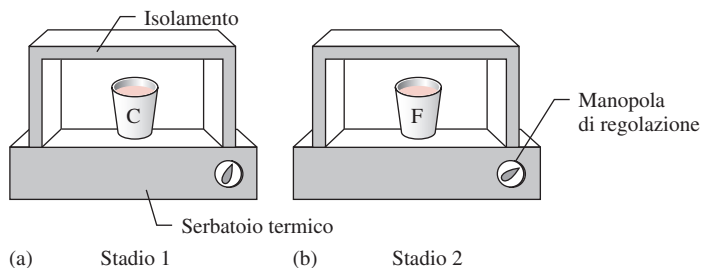


FIGURA 24.4 I bicchieri della Figura 24.3 possono raggiungere il loro stato finale a partire da quello iniziale in modo reversibile utilizzando un serbatoio termico a temperatura regolabile per (a) estrarre calore lentamente da C e (b) somministrarlo lentamente a F.

Dato che il calore è stato sottratto al sistema, ci aspettiamo che il salto entropico sia negativo, e così infatti è.

Passo 2: Ripetiamo lo stesso procedimento con il bicchiere d'acqua fredda (F) imponendo dapprima $T_{iF} = 283 \text{ K}$ e poi aumentando la temperatura a T_f . In questo caso il calore dQ viene somministrato al sistema e la variazione entropica risulta

$$\Delta S_F = (0,57 \text{ kg})[4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \ln \frac{323 \text{ K}}{283 \text{ K}} = +316 \text{ J/K}.$$

Passo 3: La variazione netta di entropia del sistema è

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_C + \Delta S_F = \\ &= -279 \text{ J/K} + 316 \text{ J/K} = +37 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

E questa dev'essere anche la variazione entropica per il processo irreversibile di Figura 24.3. Di nuovo si dimostra che la variazione di entropia in un sistema chiuso, in cui avvenga un processo irreversibile, è *positiva*.

PROBLEMA SVOLTO 24.4 Nel vano di sinistra termicamente isolato dell'apparato di Figura 24.5 sono confinate 0,55 mol di gas ideale a temperatura ambiente $T = 293 \text{ K}$. Il vano di destra è invece idealmente vuoto ed è collegato a quello di sinistra attraverso un rubinetto. Aprendo il rubinetto il gas invade la camera di destra fino a che riempie i due vani equamente e si trova in equilibrio termico. Di quanto varia l'entropia del gas in questo processo?

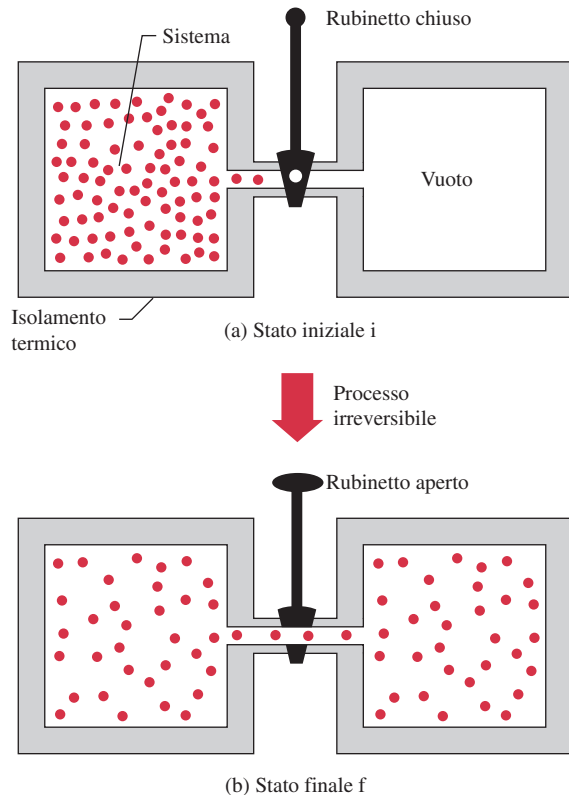


FIGURA 24.5 Problema svolto 24.4. Espansione libera di un gas ideale. (a) Il gas è confinato dal rubinetto chiuso nel vano di sinistra di un recipiente isolato. (b) Aprendo il rubinetto, il gas irrompe nel vano di destra, precedentemente vuoto, fino ad occupare tutto lo spazio disponibile. Questo processo è irreversibile e quindi non può accadere in senso inverso spontaneamente.

Soluzione Il processo qui descritto si chiama *espansione libera*, un processo già visto nel Paragrafo 23.8. Sappiamo già che, trattandosi di un gas ideale, la temperatura dello stato finale è la stessa di quello iniziale. L'espansione libera chiaramente *non* è reversibile. Il sistema non torna al suo stato iniziale operando semplicemente qualche piccola variazione dell'ambiente esterno.

Come negli esempi precedenti, per valutare il salto entropico occorre trovare una trasformazione reversibile equivalente tra gli stessi stati iniziale e finale. Una possibilità è rappresentata nella Figura 24.6: si tratta di un'espansione isoterma reversibile del gas ideale.

Racchiudiamo 0,55 mol di gas in un cilindro isolato a contatto con un serbatoio termico regolato sulla temperatura di 293 K. Aggiustiamo la quantità di pallini di piombo sul pistone in modo che la pressione e il volume del gas siano quelli dello stato iniziale di Figura 24.5a. Poi con molta lentezza cominciamo a togliere pallini finché la pressione e il volume raggiungano i valori corrispondenti allo stato finale di Figura 24.5b. Questo processo lento è reversibile perché ad ogni stadio possiamo sempre invertire il flusso di pallini e ricomporre pian piano la situazione iniziale restituendo piccole quantità di gas per volta al serbatoio termico. Durante il processo di espansione si trasferisce una quantità di calore Q dal serbatoio termico al sistema per mantenerne la temperatura costante durante l'espansione.

Il calore Q si calcola mediante la prima legge della termodinamica, che scriviamo in forma differenziale:

$$dQ + dL = dE_{\text{int}}.$$

L'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla sua temperatura (Equazione 23-24). Dato che qui la temperatura non cambia, abbiamo $\Delta E_{\text{int}} = 0$. Sostituendo $-p dV$ a dL e nRT/V a p , otteniamo

$$dQ = -dL = p dV = nRT \frac{dV}{V}.$$

L'integrazione tra gli stati iniziale e finale dà

$$Q = \int dQ = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

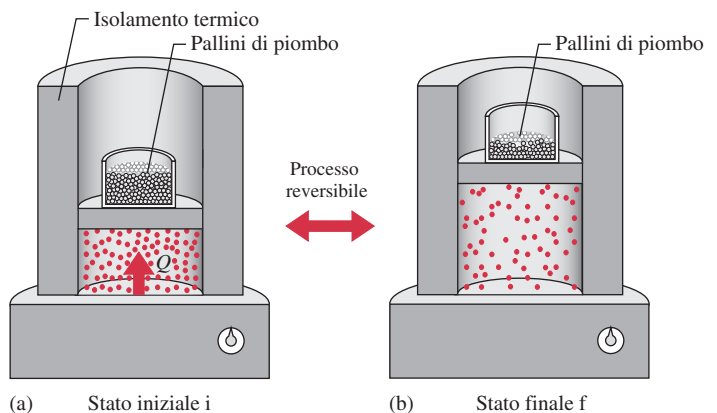


FIGURA 24.6 Espansione isoterma di un gas ideale svolta in modo reversibile. Il gas presenta gli stessi stati iniziale e finale della Figura 24.5.

Grazie alla temperatura costante, per valutare il salto entropico dell'espansione isoterma di Figura 24.6 possiamo ricorrere all'Equazione 24.2:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = \\ &= (0,55 \text{ mol})[8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})](\ln 2) = +3,17 \text{ J/K}.\end{aligned}$$

Anche l'entropia del processo irreversibile di Figura 24.5 cambia della medesima quantità, che è positiva, come ci si aspetta dal principio di entropia. Questo è un terzo esempio di come l'entropia di un sistema chiuso in un processo irreversibile aumenti sempre.

24.4 SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

A questo punto, però, ci troviamo di fronte a un piccolo enigma. Abbiamo visto nel Problema svolto 24.4 che, se effettuiamo la trasformazione reversibile da (a) a (b) della Figura 24.6, la variazione di entropia del gas, considerato come sistema, è positiva. Dato che tuttavia il processo è reversibile, possiamo benissimo realizzarlo in senso opposto, da (b) ad (a), aggiungendo piano piano pallini di piombo al pistone di Figura 24.6b, finché non avremo ristabilito il volume originale del gas. In questo processo inverso, il calore va prelevato *dal* gas per prevenirne un aumento di temperatura. Perciò Q è negativo e così, per l'Equazione 24.2, l'entropia deve diminuire.

Non è questa una violazione del principio di entropia, il quale afferma che al contrario l'entropia aumenta sempre? No perché il postulato vale solo per processi *irreversibili* in sistemi *chiusi*. La trasformazione descritta non rispetta questi requisiti: *non* è irreversibile e *non* è un sistema chiuso (viene trasferito del calore dal gas al serbatoio termico, mentre il sistema è rappresentato dal solo gas).

Se tuttavia includiamo nel sistema anche il serbatoio termico oltre al gas, allora abbiamo un sistema chiuso. Verifichiamo ora quant'è la variazione di entropia per il sistema *gas + serbatoio* sempre per la trasformazione da (b) ad (a) della Figura 24.6. In questo processo reversibile si trasferisce calore dal gas al serbatoio termico, cioè da un elemento all'altro del sistema. Sia $|Q|$ il valore assoluto di questo calore, una quantità positiva. Mediante la (24.2), che si applica a processi isotermi come quello di Figura 24.6, possiamo calcolare separatamente la variazione di entropia relativa al gas e relativa alla sorgente. Si ha

$$\Delta S_{\text{gas}} = -\frac{|Q|}{T} \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{sorg}} = +\frac{|Q|}{T}.$$

La variazione complessiva di entropia del sistema è la somma delle due quantità; essa è quindi *nulla*. È vero dunque che l'entropia del gas diminuisce, ma quella del serbatoio termico aumenta di un'ugual quantità.

Grazie a questo risultato possiamo correggere l'enunciato del principio di entropia del Paragrafo 24.1 per comprendere trasformazioni sia irreversibili sia reversibili:

se un processo avviene in un sistema chiuso, l'entropia S del sistema aumenta quando si tratta di un processo irreversibile, rimane costante quando è reversibile; comunque non diminuisce mai.

Si può considerare questa affermazione una forma della *seconda legge della termodinamica* e si può scrivere, in termini formali,

$$\Delta S \geq 0, \quad (24.5)$$

in cui il segno di uguaglianza si riferisce ai processi reversibili e quello di disuguaglianza ai processi irreversibili. Non si è mai trovata alcuna eccezione alla seconda legge della termodinamica.

Se in una data parte di un sistema chiuso l'entropia diminuisce, in un'altra parte deve crescere almeno nella stessa misura, in modo che l'entropia complessiva del sistema intero non diminuisca mai.

24.5 ENTROPIA E RENDIMENTO DEI MOTORI TERMICI

Una macchina termica, detta anche *motore termico*, è un dispositivo che scambia calore con l'ambiente e produce lavoro. Ogni macchina termica contiene un *fluido motore*. Nel motore delle automobili, per esempio, il fluido motore è una miscela di aria e benzina. Se la macchina termica deve produrre lavoro in modo continuativo come fa un motore, il fluido motore deve percorrere un *ciclo* di trasformazioni, vale a dire che il fluido deve passare attraverso una serie di processi termodinamici, talvolta chiamati *tempi*, che formano un ciclo chiuso, ripercorrendo sempre ad ogni ciclo le stesse trasformazioni. Vediamo ora come si applicano le leggi della termodinamica al comportamento dei motori termici.

Macchina di Carnot

Abbiamo visto come dall'astrazione del gas perfetto possiamo imparare molto sulle caratteristiche dei gas reali, riducendone idealmente il comportamento alla semplice legge $pV = nRT$. È un metodo efficace perché, malgrado l'inesistenza di un gas ideale, tutti i gas reali ricalcano il comportamento ideale tanto più fedelmente quanto minore è la loro massa volumica. Con il medesimo spirito affrontiamo lo studio dei motori reali analizzando il comportamento di un motore ideale.

La Figura 24.7 schematizza gli elementi necessari al funzionamento di un motore ideale, detto *macchina di Carnot*, elaborata dallo scienziato francese N.L. Sadi Carnot, che ne propose l'uso nel 1824. È sorprendente sapere che Carnot analizzò il comportamento di questa macchina termica 25 anni prima che venisse formulata la prima legge della termodinamica e quando non era ancora stato sviluppato il concetto di entropia.

Nel corso di ciascun ciclo di Figura 24.7 il fluido motore assorbe l'energia $|Q_1|$ sotto forma di calore dalla sorgente a

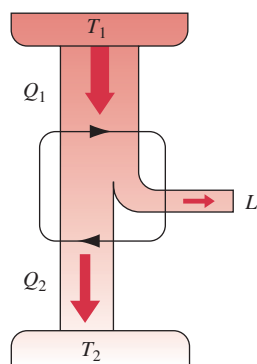


FIGURA 24.7 Elementi di un motore termico di Carnot. Le due frecce nere e la linea chiusa suggeriscono il ciclo termodinamico percorso dal fluido motore, come su un diagramma p - V . Dalla sorgente ad alta temperatura T_1 si trasferisce il calore Q_1 al fluido. Questo cede il calore Q_2 al serbatoio di bassa temperatura T_2 . Il fluido inoltre compie il lavoro L su un oggetto che si trova all'esterno.

temperatura costante T_1 e cede l'energia $|Q_2|$ sotto forma di calore a un secondo serbatoio termico a temperatura costante T_2 . In un motore ideale come questo si assume che tutte le trasformazioni siano *reversibili* e non avvengano dispersioni di energia dovute ad esempio ad attriti o a fenomeni di turbolenza. Sebbene la macchina di Carnot sia un motore ipotetico, può essere molto utile analizzarne il funzionamento per capire come funzionano i motori reali.

Ciclo di Carnot

La Figura 24.8 presenta un diagramma p - V del ciclo di Carnot, la sequenza di trasformazioni subite dal fluido motore e schematizzate nella Figura 24.7. Le frecce nere indicano il senso di percorrenza orario. Si può immaginare il fluido di lavoro come un gas confinato in un cilindro termicamente

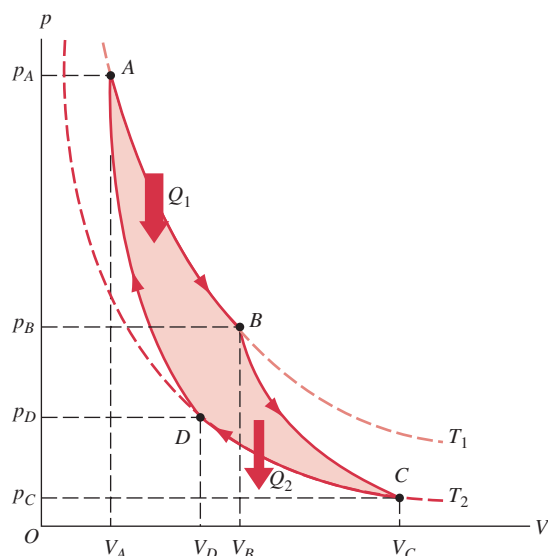


FIGURA 24.8 Ciclo di Carnot su un diagramma p - V in cui il fluido motore è costituito da un gas ideale.

isolato e chiuso al di sopra da un pistone mobile zavorrato. Si può collocare il cilindro a piacimento su una delle due sorgenti termiche (che abbiamo chiamato spesso anche serbatoi termici), una alla temperatura T_1 e l'altra alla temperatura T_2 , oppure anche su una piattaforma coibentata. Dalla Figura 24.8 osserviamo che, collocando il cilindro sulla sorgente calda a temperatura T_1 , il calore $|Q_1|$ fluisce *dalla* sorgente *al* fluido motore, mentre questo subisce un'*espansione* isoterma dal volume V_A al volume V_B . Al contrario, quando si pone il cilindro a contatto con la sorgente a temperatura T_2 , è il fluido motore a cedere il calore $|Q_2|$ *alla* sorgente fredda mentre il gas subisce una *compressione* isoterma dal volume V_C al volume V_D .

Per il motore della Figura 24.7 assumiamo che lo scambio di calore con il fluido possa avvenire *soltanto* durante le trasformazioni isoterme AB e CD di Figura 24.8. Di conseguenza le trasformazioni BC e DA nel medesimo diagramma, che congiungono le due isoterme, devono essere processi adiabatici (reversibili), in cui non si scambia energia sotto forma di calore. Per garantirci questa condizione, durante queste due trasformazioni BC e DA , in cui varia il volume, collochiamo il cilindro sulla piattaforma coibentata.

Secondo la definizione data nel Paragrafo 23.5 il lavoro svolto *su* un gas è negativo quando questo si espande (volume in crescita). Nel valutare il rendimento di una macchina, tuttavia, siamo più interessati al lavoro svolto *dal* gas sull'ambiente esterno. Quando si espande esso compie lavoro *positivo* sull'ambiente, per esempio alzando un peso. Manteniamo valida la nostra definizione di lavoro termodinamico L data nel Capitolo 23, in cui L è il lavoro svolto *sul* gas, ma, discutendo di motori termici, parleremo di $|L|$ come del lavoro svolto *da* un gas in espansione sul proprio ambiente. In definitiva, il lavoro negativo svolto *sul* gas corrisponde a lavoro positivo compiuto *dal* gas.

Nelle due trasformazioni consecutive AB e BC di Figura 24.8 il fluido motore si espande e quindi compie lavoro positivo sollevando il pistone. Nella figura questo lavoro è rappresentato dall'area sottostante al tratto ABC . Nei successivi stadi CD e DA il gas viene compresso, e quindi svolge lavoro negativo nei confronti dell'ambiente o, ciò che è lo stesso, l'ambiente compie lavoro positivo sul gas spingendo verso il basso il pistone zavorrato. Nel diagramma questo lavoro è rappresentato dall'area sottostante al tratto CDA . Il *lavoro netto* svolto ad *ogni ciclo*, rappresentato da L nella Figura 24.7, è la differenza tra queste due aree ed è una quantità negativa pari all'area racchiusa dal ciclo $ABCD$ e colorata nella Figura 24.8. Il lavoro L viene compiuto su un oggetto esterno, per esempio un carico da sollevare.

Per illustrare il ciclo di Carnot possiamo riportare le sue trasformazioni su un diagramma temperatura-entropia (T - S), come quello di Figura 24.9. Si noti che in questo diagramma le isoterme sono rappresentate da linee orizzontali. Si verifichi che i punti A , B , C e D di Figura 24.9 corrispondano agli omonimi punti sul diagramma p - V di Figura 24.8. Dalla Figura 24.9 vediamo che, durante la trasformazione AB , l'entropia del fluido aumenta. In base all'Equazione

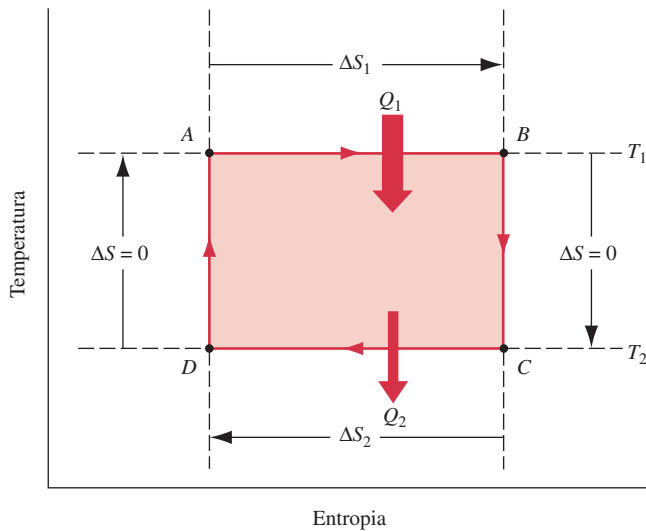


FIGURA 24.9 Ciclo di Carnot su un diagramma T - S . Si hanno variazioni d'entropia nelle trasformazioni AB e CD , ma non nelle trasformazioni BC e DA . Il ciclo presenta questa forma rettangolare indipendentemente dal fluido motore impiegato.

24.2 questo incremento è dato da $|Q_1|/T_1$, perché è il calore Q_1 ad essere trasferito al fluido motore, in modo reversibile e a temperatura costante T_1 . Analogamente nel tratto CD di Figura 24.9 il calore Q_2 viene ceduto (reversibilmente e a temperatura costante T_2) dal fluido motore e di conseguenza la sua entropia diminuisce. I processi BC e DA di Figura 24.9 sono adiabatici; non essendovi dunque passaggio di calore, l'entropia in questo caso resta costante, come vuole l'Equazione 24.2. Nella Figura 24.9 si vede immediatamente che il ciclo di Carnot consiste di due trasformazioni isoterme e due trasformazioni *isoentropiche* (in cui l'entropia rimane costante).

La macchina lavora descrivendo sempre lo stesso ciclo e quindi il fluido motore ripassa sempre dagli stessi stati. Indicando con X una qualsiasi delle variabili di stato del fluido motore, come la pressione, la temperatura, il volume, l'energia interna o l'entropia, si ha sempre, dopo un ciclo esatto, $\Delta X = 0$, e in particolare

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0 \quad (24.6)$$

per ogni ciclo percorso dal fluido. Faremo uso di questa conclusione più tardi.

Rendimento del ciclo di Carnot

Lo scopo di un motore termico consiste nel trasformare quanto più possibile il calore assorbito Q in lavoro utile. Misuriamo la capacità realizzativa di questo scopo con il *rendimento termodinamico* η , definito come il rapporto tra il lavoro erogato dalla macchina ("ciò che otteniamo") e l'energia termica assorbita ("ciò che spendiamo") ad ogni ciclo, ossia

$$\eta = \frac{|L|}{|Q_1|}. \quad (24.7)$$

Applichiamo la prima legge della termodinamica ($\Delta E_{\text{int}} = Q + L$) al fluido motore durante un ciclo. Q rappresenta l'apporto *netto* di calore ad ogni ciclo, mentre L è il lavoro *netto* svolto dal fluido durante un ciclo. Per l'Equazione 24.6, $\Delta E_{\text{int}} = 0$. La prima legge diventa dunque

$$|L| = |Q_1| - |Q_2|. \quad (24.8)$$

Combinando le Equazioni 24.7 e 24.8 si ottiene

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}. \quad (24.9)$$

Passiamo ora a qualche considerazione sulle variazioni di entropia che intervengono nel ciclo di Carnot. Assistiamo a due trasferimenti di calore reversibili e quindi a due variazioni entropiche, una (ΔS_1) alla temperatura T_1 e l'altra (ΔS_2) alla temperatura T_2 . Come deduciamo anche dall'Equazione 24.6, la variazione totale d'entropia relativa a un ciclo è zero, e di conseguenza, coerentemente con la Figura 24.9, dev'essere

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2, \quad (24.10)$$

da cui, considerando che ΔS_2 è negativa, si ricava

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (24.11)$$

A sinistra abbiamo il modulo della variazione entropica di alta temperatura, mentre a destra compare quella di bassa temperatura. Inoltre, dato che $T_1 > T_2$, dev'essere $|Q_1| > |Q_2|$. Significa che il calore assorbito dalla sorgente calda è di modulo maggiore di quello restituito al serbatoio freddo.

Introducendo l'Equazione 24.11 nella (24.9), si ottiene il rendimento della macchina di Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{rendimento di Carnot}). \quad (24.12)$$

Dato che $T_2 < T_1$, il rendimento di Carnot è necessariamente minore di 1, o, come si suol dire anche con riferimento alla logica delle conversioni energetiche, inferiore al 100%. Ne abbiamo conferma osservando la Figura 24.7 da cui risulta chiaro che solo una parte del calore assorbito dalla sorgente calda viene convertita in lavoro, mentre il resto viene scaricato alla sorgente fredda. Dimosteremo nel Paragrafo 24.7 che *non esiste motore reale di rendimento superiore a quello calcolato con l'Equazione 24.12*.

Si noti anche che, per ricavare l'Equazione 24.12 non abbiamo bisogno di specificare la natura del fluido motore – e nemmeno l'abbiamo fatto – per cui:

l'Equazione 24.12 esprime il rendimento di qualsiasi macchina di Carnot, indipendentemente dalla natura del fluido motore.

Alla ricerca del motore perfetto

Gli inventori sono all'eterna ricerca di un modo per migliorare il rendimento delle macchine termiche riducendo la quantità di calore $|Q_2|$ «scaricata» in ogni ciclo. Il loro so-

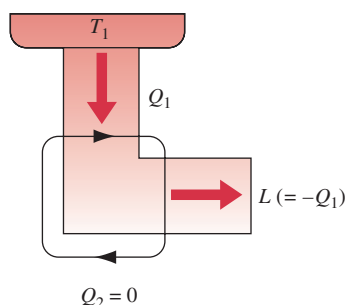


FIGURA 24.10 Elementi di un motore perfetto, che converte il calore Q_1 prelevato dalla sorgente calda, direttamente in lavoro L con rendimento del 100 %.

gnò è realizzare il *motore perfetto* (non si confonda questo concetto con quello di motore ideale presentato all'inizio del paragrafo), schematizzato nella Figura 24.10, in cui Q_2 è ridotto a zero e quindi Q_1 è convertito totalmente in lavoro. Il motore perfetto di un transatlantico, ad esempio, potrebbe estrarre energia dall'acqua del mare e impiegarla per muovere le eliche, senza alcun costo di combustibile. E su un'automobile il motore perfetto potrebbe ricavare calore dall'aria circostante e convertirlo in energia utile a spingere l'auto, di nuovo senza costi di combustibile. Ma ahimé, un siffatto motore perfetto non è che un sogno: basta uno sguardo all'Equazione 24.12 per rendersi conto che il rendimento η potrebbe diventare pari a 1 solo se $T_2 = 0$ K oppure se T_1 tendesse all'infinito, requisiti purtroppo impossibili da ottenere. Al contrario, decenni di pratica ingegneristica hanno portato a questa ulteriore forma alternativa del secondo principio della termodinamica:

non esiste un ciclo di trasformazioni che dia come unico risultato l'acquisizione di calore da una sorgente termica e la sua totale trasformazione in lavoro.

In breve, *non esiste il motore perfetto.*

Sintetizzando: il rendimento termodinamico dato dall'Equazione 24.12 si applica solo alla macchina ideale di Carnot. I motori reali, nei quali le trasformazioni che realizzano il ciclo sono irreversibili, presentano rendimenti inferiori. Se le auto godessero di un motore a ciclo di Carnot, il loro rendimento secondo la (24.12) sarebbe di circa il 55%; nella realtà i motori d'automobile hanno rendimenti attorno al 25%. Una centrale elettronucleare, nel suo insieme, può considerarsi una macchina termica: ricava energia termica dal nocciolo del reattore nucleare, compie lavoro mediante una turbina che aziona il generatore di elettricità, e riversa il calore di scarico nell'ambiente circostante, come ad esempio un fiume vicino. Se operasse come un ciclo di Carnot, avrebbe un rendimento del 40% circa; nella realtà arriva al 30%. Nella progettazione di macchine termiche non esiste fisicamente il modo di superare il limite imposto al rendimento dall'Equazione 24.12.

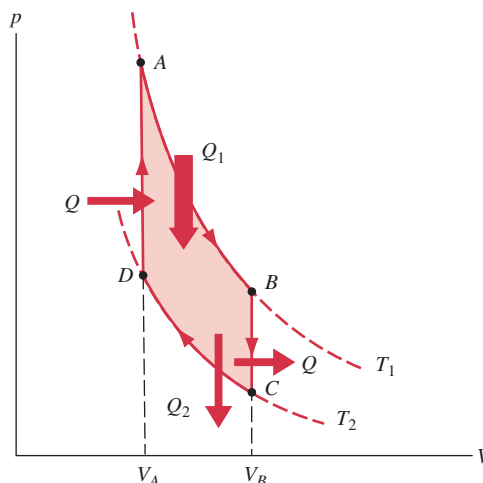


FIGURA 24.11 Diagramma p - V di un ciclo Stirling ideale (cioè reversibile), in cui il fluido motore si assume essere un gas perfetto. Lo si confronti con il ciclo di Carnot di Figura 24.8. Entrambi i cicli comprendono due trasformazioni isoterme, ma nel ciclo Stirling queste sono congiunte da due trasformazioni isocore (non isoentropiche, come nel ciclo di Carnot), durante le quali si ha pure scambio di calore.

Altri motori termici reversibili

L'Equazione 24.12 non si applica a tutti i motori reversibili ideali, ma solo a quelli che presentano due (e solo due) sorgenti termiche a temperatura costante, rappresentabili come in Figura 24.7, cioè alle macchine termiche di Carnot. La Figura 24.11 presenta il ciclo termodinamico realizzato in un *motore Stirling* ideale, cioè reversibile. Dal confronto col ciclo di Carnot di Figura 24.8 si nota che entrambe le macchine scambiano calore nel corso di due trasformazioni isoterme alle temperature T_1 e T_2 . Nel ciclo Stirling però le due isoterme sono congiunte, anziché con le due adiabatichedel ciclo di Carnot, con due trasformazioni isocore (Figura 24.11). L'incremento di temperatura di un gas a volume costante realizzato in modo reversibile tra le temperature T_2 e T_1 (tratto DA di Figura 24.11) comporta la somministrazione di calore al fluido motore da parte di una sorgente a temperatura variabile gradatamente e con continuità tra le due temperature limite. In questo caso dunque lo scambio termico reversibile (e quindi la corrispondente variazione entropica) avviene in tutti e quattro i tempi del ciclo Stirling, e non solo in due come nel ciclo di Carnot. Per il motore Stirling ideale non si può quindi ripetere l'analisi che ha portato all'Equazione 21.11; e, cosa più importante, risulta che il rendimento di un ciclo Stirling ideale è necessariamente più basso del ciclo di Carnot che opera tra le due medesime temperature. Un motore reale poi, che faccia uso del ciclo Stirling, avrà di fatto un rendimento ancora inferiore.

PROBLEMA SVOLTO 24.5 La turbina di una centrale termoelettrica preleva vapore dalla caldaia alla temperatura di 520°C e lo restituisce al condensatore alla temperatura di 100°C .

Quale rendimento termodinamico massimo può avere questo ciclo a turbina?

Soluzione Il rendimento massimo teorico è quello di una macchina di Carnot operante tra le due medesime temperature, ossia, dall'Equazione 24.12,

$$\begin{aligned}\eta_{\max} &= 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{(273 + 100) \text{ K}}{(273 + 520) \text{ K}} = \\ &= 0,53 \quad \text{ossia} \quad 53 \text{ \%}.\end{aligned}$$

Notare che le temperature in questa relazione *devono* essere espresse in kelvin. A causa degli attriti, turbolenze e scambi termici indesiderati, il rendimento reale di una turbina siffatta difficilmente supera il 40 %. Si osservi come il rendimento massimo teorico dipenda solo dalle due temperature e non da altri parametri, quali pressione, ecc.

24.6 ENTROPIA E RENDIMENTO DEI FRIGORIFERI

Una macchina che trasferisce energia sotto forma di calore da una sorgente fredda a una calda mediante una ripetuta sequenza di trasformazioni termodinamiche è detta *macchina frigorifera* o *frigorifero*. In un frigorifero domestico, per esempio, un compressore elettrico compie lavoro per trasferire energia termica dal compartimento cibi (sorgente a bassa temperatura) all'ambiente esterno (sorgente ad alta temperatura).

I *condizionatori d'aria* e le *pompe di calore* sono, in linea di principio, delle macchine frigorifere. Nel caso del condizionatore la sorgente a bassa temperatura è il locale da raffreddare, mentre la sorgente calda è l'ambiente esterno. La pompa di calore è la stessa macchina utilizzata in maniera opposta: il locale da riscaldare è la sorgente calda, a cui viene ceduto il calore sottratto alla sorgente fredda, che è l'ambiente esterno.

La Figura 24.12 schematizza gli elementi fondamentali di un frigorifero. Se assumiamo che le trasformazioni termodinamiche coinvolte siano tutte reversibili, abbiamo il *frigorifero ideale*. Confrontando le Figure 24.12 e 24.7 osserviamo che il frigorifero ideale opera come un ciclo di Carnot all'inverso. In altre parole, rispetto alla macchina termica di Carnot, tutti i trasferimenti di calore e di lavoro risultano rovesciati. Potremmo chiamare il frigorifero ideale di Figura 24.12 *macchina frigorifera di Carnot*.

Il progettista di macchine frigorifere desidera estrarre quanto più possibile calore $|Q_2|$ dal serbatoio termico a bassa temperatura (è lo scopo che ci prefiggiamo nel caso del frigorifero comune) con la minor spesa possibile di energia sotto forma di lavoro introdotto L (il prezzo che dobbiamo pagare per ottenere lo scopo). Una misura di quanto si riesca a soddisfare questo desiderio si può definire come

$$\varepsilon = \frac{|Q_2|}{|L|}, \quad (24.13)$$

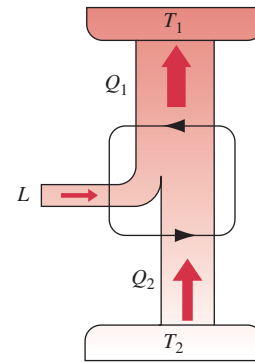


FIGURA 24.12 Elementi di un frigorifero di Carnot. Le due frecce nere sulla spira centrale suggeriscono il ciclo percorso dal fluido motore, come se fosse su un diagramma p - V . Dal serbatoio termico a bassa temperatura T_2 si trasferisce il calore Q_2 al fluido motore e da questi si trasferisce il calore Q_1 al serbatoio termico ad alta temperatura T_1 . Il motore (o più esattamente il suo fluido di lavoro) assorbe il lavoro L compiuto dall'esterno.

ove ε è detto *efficienza* o *COP* (dall'inglese *coefficient of performance*): maggiore è il valore di ε , tanto più efficiente risulta la macchina frigorifera. Nel caso del frigorifero di Carnot la prima legge della termodinamica impone

$$|L| = |Q_1| - |Q_2|,$$

ove $|Q_1|$ è ora il calore (in valore assoluto) scaricato nel serbatoio termico ad alta temperatura. L'Equazione 24.13 può dunque scriversi

$$\varepsilon = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}. \quad (24.14)$$

Dato che un frigorifero di Carnot è come un motore di Carnot funzionante a rovescio, per esso vale la (24.11), che, combinata con la (24.14) fornisce, dopo qualche passaggio,

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (\text{frigorifero di Carnot}). \quad (24.15)$$

Per un tipico condizionatore d'aria, l'efficienza potrebbe valere per esempio 2,5. Questo significa che (Equazione 24.13), per ogni joule di energia meccanica (o elettrica, in pratica) immessa nella macchina, vengono assorbiti 2,5 J sotto forma di calore dalla sorgente fredda. Come si deduce dall'Equazione 24.15, l'efficienza è tanto maggiore quanto più vicini tra di loro sono i valori di temperatura delle due sorgenti. Per questo le pompe di calore, come mezzo di riscaldamento, sono più efficienti in climi temperati che in climi rigidi.

Alla ricerca del frigorifero perfetto

Sarebbe fantastico avere un frigorifero che non richiedesse, per il suo azionamento, immissione di lavoro, che, cioè, funzionasse da solo senza consumare energia elettrica.

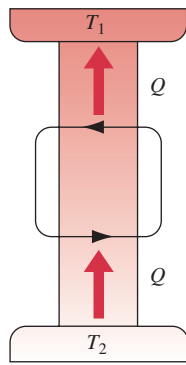


FIGURA 24.13 Elementi di un frigorifero perfetto, che trasferisce il calore Q_2 , prelevato dalla sorgente fredda, direttamente alla sorgente calda senza apporto di lavoro alcuno.

Nella Figura 24.13 è rappresentata un'altra «invenzione da sogno», un *frigorifero perfetto* (anche qui, da non confondere col frigorifero ideale), che trasferisce energia da una sorgente fredda a una sorgente calda senza l'intervento di alcun lavoro, per il quale dunque $L = 0$, ed $\varepsilon \rightarrow \infty$ (Equazione 24.13). Come vedremo, questa macchina violerebbe la seconda legge della termodinamica.

Adottiamo come sistema chiuso il fluido motore assieme ai due serbatoi termici. Solo includendo questi ultimi possiamo essere sicuri che il sistema sia veramente chiuso. Dato che la macchina segue una trasformazione ciclica, il fluido motore non varia la sua entropia percorrendo un intero ciclo. Le entropie dei due serbatoi termici invece variano: la variazione netta di entropia del sistema intero (Figura 24.13) è

$$\Delta S = -\frac{|Q|}{T_2} + \frac{|Q|}{T_1},$$

ove Q è il calore assorbito dalla sorgente fredda e, nella medesima misura, è anche il calore ceduto alla sorgente calda. Dato che T_1 è maggiore di T_2 , il membro a destra di questa equazione è negativo, e risulta quindi che la variazione entropica complessiva per un ciclo del sistema chiuso *macchina + sorgenti* è pure negativa. Ciò violerebbe la seconda legge della termodinamica e quindi si conclude che il frigorifero perfetto non può esistere. Se volete un frigorifero funzionante, dovete attaccare la spina!

Questo risultato suggerisce un'ulteriore formulazione del secondo principio della termodinamica, spesso chiamata enunciazione di Clausius, dal nome del fisico tedesco Rudolph J.E. Clausius (1822-1888), che per primo introdusse il concetto di entropia:

non esiste un ciclo di trasformazioni che dia come unico risultato il trasferimento di calore da una data sorgente termica a un'altra sorgente termica a temperatura maggiore.

In breve, *non esiste il frigorifero perfetto.*

PROBLEMA SVOLTO 24.6 Un frigorifero domestico, con efficienza $\varepsilon = 4,7$, estrae calore dalla cella alimentare in misura di 250 J ad ogni ciclo. (a) Quanto lavoro richiede ad ogni ciclo per il suo funzionamento? (b) Quanto calore cede in ogni ciclo all'ambiente del locale in cui si trova?

Soluzione (a) La definizione di efficienza data dall'Equazione 24.13 mette in relazione ε con il calore Q_2 rimosso dalla sorgente fredda. Risolvendola rispetto a L si trova

$$|L| = \frac{|Q_2|}{\varepsilon} = \frac{250 \text{ J}}{4,7} = 53 \text{ J}.$$

(b) Applicando la prima legge della termodinamica al fluido motore del frigorifero si ottiene

$$-|Q_1| + |Q_2| + |L| = \Delta E_{\text{int}}.$$

Dato che in questo caso la variazione di energia interna si riferisce a un ciclo, risulta $\Delta E_{\text{int}} = 0$. Risolvendo questa equazione rispetto a $|Q_1|$ e introducendo i valori numerici, troviamo

$$\begin{aligned} |Q_1| &= |L| + |Q_2| = \\ &= 53 \text{ J} + 250 \text{ J} = 303 \text{ J}. \end{aligned}$$

Ad ogni ciclo l'immissione di 53 J di energia meccanica provoca il prelievo di 250 J di calore dalla cella frigorifera, che vengono riversati, con l'aggiunta di 53 J, nell'ambiente esterno al frigorifero sotto forma di calore a temperatura maggiore.

PROBLEMA SVOLTO 24.7 La pompa di calore è una macchina che, agendo né più né meno come una macchina frigorifera, serve a riscaldare ambienti trasferendo calore da una fonte esterna, più fredda, ai locali interessati, più caldi; il ciclo termodinamico è sostenuto con l'immissione di lavoro esterno, di norma mediante un compressore azionato da un motore elettrico. Poniamo che la temperatura esterna sia di -10°C e che la temperatura interna venga mantenuta a 22°C . In queste condizioni i locali disperdono verso l'esterno una potenza termica di 16 kW, che dev'essere quindi fornita dalla pompa di calore per mantenere il regime stazionario. Qual è la potenza meccanica minima teorica, necessaria per l'alimentazione della pompa di calore?

Soluzione Il serbatoio termico a bassa temperatura è rappresentato dall'atmosfera esterna ai locali riscaldati, la cui temperatura è $T_2 = (273 - 10) \text{ K} = 263 \text{ K}$, mentre il serbatoio termico ad alta temperatura è rappresentato dagli ambienti riscaldati, ove la temperatura è $T_1 = (273 + 22) \text{ K} = 295 \text{ K}$. L'efficienza massima teorica è data dall'Equazione 24.15:

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{263 \text{ K}}{295 \text{ K} - 263 \text{ K}} = 8,22.$$

Applicando la prima legge della termodinamica all'Equazione 24.13 si ottiene

$$\varepsilon = \frac{|Q_2|}{|L|} = \frac{|Q_1| - |L|}{|L|}.$$

Riferiamo il nostro calcolo alle energie scambiate nell'unità di tempo. Il calore Q_1 sarà dato dalla potenza termica erogata dalla pompa di calore, moltiplicata per l'unità di tempo, cioè $16 \text{ kW} \cdot 1 \text{ s} = 16 \text{ kJ}$. Risolvendo la precedente equazione rispetto a $|L|$ si trova

$$|L| = \frac{|Q_1|}{\varepsilon + 1} = \frac{16 \text{ kJ}}{8,22 + 1} = 1,7 \text{ kJ}.$$

È questa l'energia meccanica che il motore elettrico della pompa di calore deve immettere nell'unità di tempo. La sua potenza sarà data quindi da $(1,7 \text{ kJ})/(1 \text{ s}) = 1,7 \text{ kW}$.

Ecco il vantaggio offerto dalla pompa di calore. Consumando una potenza di $1,7 \text{ kW}$ di energia elettrica, si ottengono 16 kW in calore utile per il riscaldamento. Grazie al calore sottratto all'ambiente esterno, che quindi subisce un raffreddamento, la potenza termica immessa negli ambienti da riscaldare è molto maggiore di quella che si otterrebbe, per esempio, convertendo direttamente l'energia elettrica in calore mediante una stufa elettrica.

Il valore qui calcolato è in effetti un limite teorico; si basa infatti sull'assunzione che la pompa di calore sia un frigorifero ideale di Carnot. Nella pratica occorrerà quindi immettere una potenza meccanica maggiore, ma il vantaggio resta comunque assai considerevole.

24.7 RENDIMENTI DELLE MACCHINE REALI

Dimosteremo in questo paragrafo che non esiste alcun motore reale, operante tra le medesime temperature, che presenti un rendimento maggiore della macchina di Carnot. Vale a dire che nessuna macchina termica reale può avere rendimento maggiore di quello risultante dall'Equazione 24.12.

Supponiamo che un fantasioso inventore abbia realizzato un motore X , il cui rendimento η_X voglia dimostrare essere maggiore di η_C , il rendimento di Carnot:

$$\eta_X > \eta_C \quad (\text{pretesa da dimostrare}). \quad (24.16)$$

Accoppiamo il motore X a una macchina frigorigena di Carnot, come nella Figura 24.14a. Regoliamo il sistema in modo che il lavoro richiesto dal frigorifero ad ogni ciclo sia esattamente uguale al lavoro prodotto dalla macchina termica X . Sul sistema combinato *motore + frigorifero* di Figura 24.14a non si compie dunque alcun lavoro esterno.

Se la (24.16) fosse vera, dalla definizione di rendimento (Equazione 24.7) avremmo

$$\frac{|L|}{|Q_{1,C}|} > \frac{|L|}{|Q_{1,X}|},$$

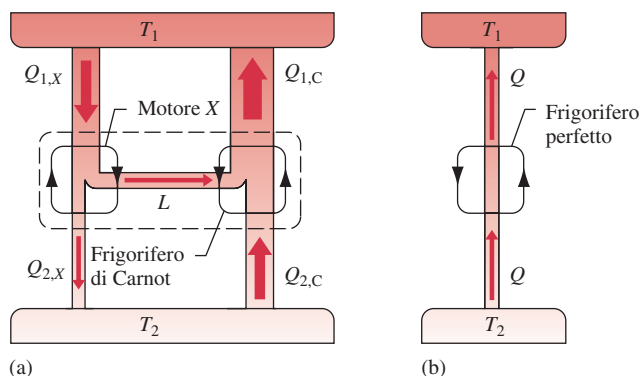


FIGURA 24.14 (a) Il motore termico X alimenta un frigorifero di Carnot. Se il motore X avesse rendimento maggiore del corrispondente ciclo di Carnot, allora la combinazione corrisponderebbe al frigorifero perfetto mostrato in (b).

dove $Q_{1,X}$ si riferisce al calore assorbito dal motore X dalla sorgente calda, e $Q_{1,C}$ è la stessa quantità del frigorifero di Carnot quando opera come motore. Dalla disuguaglianza ricaviamo che

$$|Q_{1,C}| > |Q_{1,X}|. \quad (24.17)$$

Applichiamo ora la prima legge della termodinamica separatamente ai fluidi di lavoro delle due macchine. Dato che il lavoro erogato dal motore X è uguale al lavoro immesso nel frigorifero di Carnot, abbiamo

$$|L| = |Q_{1,C}| - |Q_{2,C}| = |Q_{1,X}| - |Q_{2,X}|,$$

che si può scrivere come

$$|Q_{1,C}| - |Q_{1,X}| = |Q_{2,C}| - |Q_{2,X}| = Q. \quad (24.18)$$

Considerata la disuguaglianza 24.17, la quantità Q della (24.18) deve essere positiva.

Dal confronto della (24.18) con la Figura 24.14 emerge che il risultato complessivo della combinazione delle due macchine è trasferire il calore Q dalla sorgente a bassa temperatura alla sorgente a temperatura più alta, senza la necessità di immettere lavoro (Figura 24.14b). Questa combinazione agisce dunque come il frigorifero perfetto di Figura 24.13, che non può esistere in osservanza alla seconda legge della termodinamica.

Qualcosa dunque di sbagliato deve sussistere nelle ipotesi assunte, e tra queste l'unica vulnerabile è l'Equazione 24.16. Concludiamo affermando che

nessun motore reale può avere un rendimento maggiore di una macchina di Carnot operante tra le medesime due temperature.

Nel migliore dei casi il rendimento può essere pari a quello di Carnot, dato dall'Equazione 24.12; e se è così, si tratta di una macchina termica di Carnot. Dato che poi le macchine reali sono irreversibili, i loro rendimenti sono sempre inferiori al limite imposto dalla (24.12).

PROBLEMA SVOLTO 24.8 L'inventore del motore X dichiara che il lavoro svolto dalla sua macchina ad ogni ciclo è $L = 120 \text{ J}$, e che esso opera tra i punti di ebollizione e congelamento dell'acqua con rendimento $\eta_X = 75\%$. (a) Che rapporto sussiste tra questo preteso valore e il rendimento di una macchina di Carnot che operi tra le stesse due temperature? (b) Se il motore X esistesse davvero, quanto calore Q_1 assorbirebbe dalla sorgente calda ad ogni ciclo? (c) Se il motore X esistesse davvero, quanto calore Q_2 cederebbe alla sorgente fredda ad ogni ciclo? (d) E se esistesse davvero, quale sarebbe la variazione entropica ad ogni ciclo per l'intero sistema che comprende il fluido e le due sorgenti?

Soluzione (a) Dall'Equazione 24.12, applicabile solo al ciclo di Carnot, abbiamo

$$\begin{aligned} \eta_C &= 1 - \frac{T_2}{T_1} = \\ &= 1 - \frac{(273 + 0) \text{ K}}{(273 + 100) \text{ K}} = 0,268 \approx 27\%. \end{aligned}$$

Abbiamo visto proprio in questo paragrafo che non può esistere un motore con rendimento maggiore di quello di Carnot operante tra

le medesime temperature. Al di là delle dichiarazioni dell'inventore, il motore X deve avere un rendimento minore del 27%. Qualcosa dunque non quadra.

(b) Ricaviamo dall'Equazione 24.7

$$|Q_1| = \frac{|L|}{\eta_X} = \frac{120 \text{ J}}{0,75} = 160 \text{ J}.$$

(c) Applicando la prima legge della termodinamica al fluido di lavoro del motore X otteniamo

$$|L| = |Q_1| - |Q_2|.$$

Infatti, essendo ciclica la trasformazione che subisce il fluido, $\Delta E_{\text{int}} = 0$. Risolvendo quest'equazione rispetto a Q_2 e introducendo i dati numerici, si ha

$$|Q_2| = |Q_1| - |L| = 160 \text{ J} - 120 \text{ J} = 40 \text{ J}.$$

(d) Il sistema adottato è chiuso e quindi possiamo applicare la seconda legge della termodinamica nella forma dell'Equazione 24.5. La variazione entropica totale ad ogni ciclo è data dalla somma dei contributi di variazione della sorgente calda, che è negativa, della sorgente fredda, che è positiva e del fluido motore, ΔS_{fm} , che per un ciclo è nulla:

$$\begin{aligned} \Delta S_X &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{fm}} = \\ &= -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} + 0 = \\ &= -\frac{160 \text{ J}}{(273 + 100) \text{ K}} + \frac{40 \text{ J}}{(273 + 0) \text{ K}} + 0 = \\ &= -0,429 \text{ J/K} + 0,147 \text{ J/K} + 0 = -0,28 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Si noti che, come avevamo anticipato, l'entropia complessiva del motore X *diminuisce* continuamente ad ogni ciclo ($\Delta S_X < 0$). Si tratta di una chiara violazione della seconda legge, secondo la quale l'entropia di un sistema chiuso non può mai diminuire. Un'ulteriore prova che qualcosa non va.

24.8 RIORDINO DELLE IDEE SULLA SECONDA LEGGE

Finora abbiamo presentato tre formulazioni della seconda legge della termodinamica per un sistema chiuso, che riassumiamo.

1. L'entropia di un sistema chiuso non diminuisce mai. Dall'Equazione 24.5, si ha $\Delta S \geq 0$.
2. Non si può trasformare l'energia termica in lavoro con un rendimento del 100%. Come dire che non esiste il motore perfetto.
3. Non si può trasferire calore da una sorgente fredda a una più calda senza svolgere lavoro. Come dire che non esiste il frigorifero perfetto.

A prima vista queste asserzioni sembrano avere scarsa relazione tra di loro. Eppure esse sono completamente equivalenti. Accettandone una delle tre, le altre due seguono come inevitabili conseguenze. Se una sola fosse falsa, lo sarebbero anche le altre due.

Nel Paragrafo 24.5 abbiamo visto che la formulazione 2 discende dalla 1, e nel Paragrafo 24.6 abbiamo visto che anche l'enunciato 3 trae origine dall'1. Ora dimostreremo che anche le formulazioni 2 e 3 sono equivalenti tra di loro.

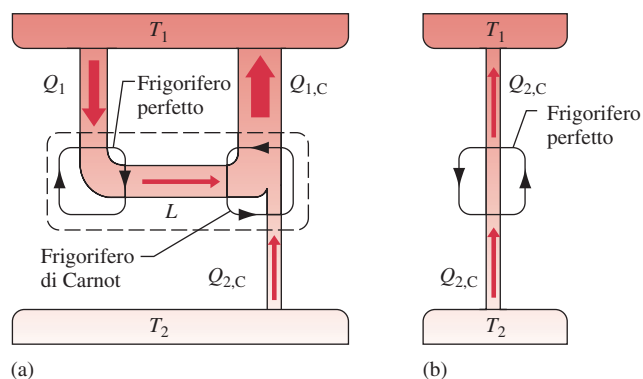


FIGURA 24.15 (a) Un frigorifero di Carnot, alimentato da un motore perfetto sarebbe equivalente al frigorifero perfetto mostrato in (b).

Se l'enunciato 2 fosse falso, potremmo costruire un motore perfetto, che converta tutto il calore Q_1 in lavoro L . Immettiamo questo lavoro in una macchina frigorigena di Carnot, come in Figura 24.15a. Il frigorifero trasferisce il calore $|Q_{1,C}| = |Q_{2,C}| + |L|$ nel serbatoio ad alta temperatura.

Ora guardiamo l'effetto complessivo dell'insieme delle due macchine, suggerito dal contorno tratteggiato in Figura 24.15a. Il lavoro L costituisce un trasferimento energetico interno a questo nuovo sistema e quindi non interferisce con gli scambi tra il sistema e l'ambiente esterno. Il risultato complessivo rimane dunque il prelievo di calore $|Q_{2,C}|$ dalla sorgente fredda e la cessione di calore alla sorgente calda in quantità netta data da $|Q_{1,C}| - |Q_1|$. Abbiamo detto che $|Q_1| = |L|$ e quindi, applicando la prima legge al frigorifero di Carnot, risulta

$$|Q_{1,C}| - |Q_1| = |Q_{1,C}| - |L| = |Q_{2,C}|.$$

La combinazione delle due macchine funziona insomma come un frigorifero perfetto, schematizzato nella Figura 24.15b, che trasferisce il calore $|Q_{2,C}|$ dalla sorgente fredda a quella calda, senza l'apporto di alcun lavoro esterno.

La possibilità dunque di costruire un motore termico perfetto finisce per consentire la costruzione di un frigorifero perfetto, e, con analoghi argomenti, si può dimostrare che vale anche l'opposto. In definitiva, una violazione dell'enunciato 2 della seconda legge implica una violazione anche della formulazione 3, e viceversa. I due enunciati sono quindi equivalenti.

24.9 ASPETTO STATISTICO DELL'ENTROPIA

Nella nostra discussione sull'entropia non abbiamo accennato finora al fatto che la materia è costituita di atomi. Focalizzeremo ora l'attenzione su questo fatto e vedremo come affrontare l'entropia partendo da considerazioni di carattere microscopico. Cominciamo con il contare il numero di modi in cui si possono suddividere un certo numero di atomi o molecole tra le due metà di un contenitore. Si tratta di un problema di *meccanica statistica*.

Distribuiamo, a mano, otto molecole tra le due metà di una scatola come quella di Figura 24.16. Le molecole sono indistinguibili una dall'altra, sicché, per prendere la prima molecola e collocarla nella scatola, possiamo scegliere tra otto possibilità. Alla seconda mossa potremo scegliere tra le sette molecole rimaste, poi tra sei e così via. Il numero totale di modi in cui possiamo prelevare le molecole da mettere nella scatola è dato dal prodotto di queste scelte indipendenti che ci vengono offerte nelle otto mosse, ossia

$$8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 40\,320.$$

Scriviamo questa espressione nella forma matematica compatta

$$8! = 40\,320,$$

in cui $8!$ si legge "otto fattoriale", operazione algebrica che quasi tutte le calcolatrici scientifiche sono in grado di compiere. Per definizione si stabilisce che $0! = 1$, un'uguaglianza che ci tornerà utile più tardi.

Non tutti questi 40 320 modi sono però indipendenti. Il nostro conteggio contiene un errore per eccesso. Consideriamo la *configurazione* di Figura 24.16a, per esempio, in cui cinque molecole sono state messe da una parte e tre dall'altra. Giacché le molecole sono identiche, non c'è maniera, guardandole semplicemente, di sapere in che ordine siano state collocate. Sono difatti ben $5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 5! = 120$ i modi differenti con cui avremmo potuto collocarle, ma tutti i modi avrebbero portato allo stesso risultato. E dall'altra parte avremmo potuto inserire le molecole in $3 \cdot 2 \cdot 1 = 3! = 6$ modi differenti.

Per ottenere il numero di modi indipendenti di raggiungere la configurazione illustrata nella Figura 24.16a, dob-

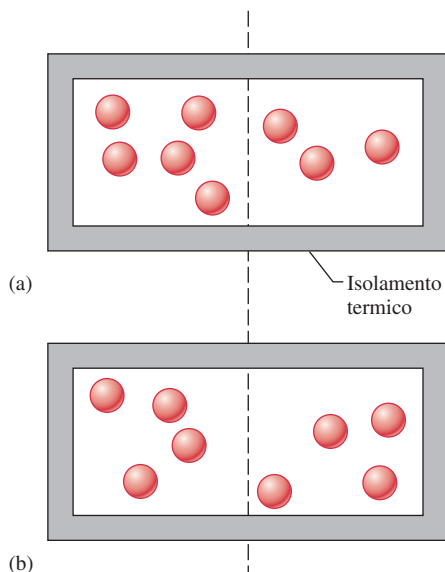


FIGURA 24.16 Una scatola isolata contiene otto molecole di un gas. Ciascuna di esse ha la stessa probabilità di trovarsi nella metà sinistra o nella metà destra della scatola. La sistemazione illustrata in (a) corrisponde alla configurazione IV della Tabella 24.1 e la sistemazione (b) corrisponde alla configurazione V.

biamo dividere 40 320 prima per 120 e poi anche per 6, ottenendo alla fine 56. Chiamiamo *microstati* questi modi indipendenti della configurazione, e al numero di microstati possibili per ciascuna configurazione diamo il nome di *molteplicità* w di quella configurazione. La configurazione di Figura 24.16a presenta una molteplicità $w = 56$, col che s'intende che contiene 56 microstati.

Estendendo queste considerazioni a N molecole, troviamo che la molteplicità di una configurazione, che vede N_1 molecole in una metà della scatola ed N_2 nell'altra metà, è data da

$$w = \frac{N!}{N_1!N_2!}. \quad (24.19)$$

Facile verificare che, con questa formula, otteniamo proprio il valore $w = 56$ per l'esempio di Figura 24.16a.

La Tabella 24.1 elenca le nove configurazioni possibili, contrassegnate da numeri romani, per un insieme di ($N = 8$), molecole. Vi sono riportati i valori di molteplicità w per ciascuna configurazione, calcolati con la (24.19). I casi illustrati nelle Figure 24.16a e 24.16b corrispondono rispettivamente alle configurazioni IV e V. La molteplicità totale per tutte le configurazioni è $256 (= 2^8)$. L'assunto fondamentale della meccanica statistica, a prima vista un poco sorprendente, è il seguente:

tutti i microstati di un sistema sono ugualmente probabili.

Or dunque, il sistema di Figura 24.16, mentre le sue otto molecole vagano nel contenitore nel loro moto casuale, trascorrerà un tempo uguale in ciascuno dei 256 microstati possibili, elencati nella Tabella 24.1. Si noti che le nove configurazioni *non* sono tutte equiprobabili. Il sistema trascorrerà 70 volte più tempo nella configurazione V che nella I, perché tale è il rapporto tra il numero di microstati che competono alle due configurazioni. La configurazione V è la più favorita e ha la massima probabilità di occorrenza. Questa osservazione ci è invece abbastanza familiare, perché ci aspettiamo che le molecole si distribuiscano prevalentemente in maniera equa tra le due metà della scatola.

TABELLA 24.1 Configurazioni possibili di 8 molecole in una scatola

Configurazione	N_1	N_2	Molteplicità ^a w	Entropia (10^{-23} J/K) ^b
I	8	0	1	0
II	7	1	8	2,87
III	6	2	28	4,60
IV	5	3	56	5,56
V	4	4	70	5,86
VI	3	5	56	5,56
VII	2	6	28	4,60
VIII	1	7	8	2,87
IX	0	8	1	0
Numero totale di microstati			256	

^a Calcolata dall'Equazione 24.19

^b Calcolata dall'Equazione 24.20.

Otto molecole non sono davvero molte per poter trarre conclusioni sul comportamento della natura. Proviamo allora con $N = 50$ (ancora un numero infimo, in fatto di molecole) e confrontiamo il rapporto di permanenza temporale tra le configurazioni estreme: quella in cui le molecole sono equamente suddivise tra le due metà del recipiente con quella in cui esse si trovano tutte accatastate in una sola metà. Questo rapporto, che era di 70 nell'esempio precedente di otto molecole, ora diventa di circa $1,2 \cdot 10^{14}$. Se vi toccasse di contare a uno a uno tutti i microstati che presenta questa configurazione di equisuddivisione, al ritmo di un conteggio al secondo impieghereste quattro milioni di anni. E ora provate a immaginare cosa succede quando N non è più 50, ma qualcosa come 10^{22} , il numero di molecole che può contenere un palloncino gonfiabile. La probabilità di equisuddivisione delle molecole tra le due metà del palloncino è tale da non lasciare speranze di incontrare qualsiasi altra configurazione se non molto prossima.

Per valori elevati di N , dunque, praticamente tutti i microstati corrispondono a uno stato di sostanziale equisuddivisione delle molecole tra le due metà del contenitore, come suggerisce il grafico di Figura 24.17. Anche quando il gas rimane a una temperatura e a una pressione costanti, le molecole continuano a rimescolarsi incessantemente e a «visitare» tutti i possibili microstati di uguale probabilità. I microstati che giacciono al di fuori del picco indicato in figura sono così pochi che il gas si trova praticamente sempre equamente suddiviso nelle due metà. Esiste in teoria la possibilità che tutte le molecole si trovino spontaneamente in una sola metà, ma la sua probabilità è infinitamente piccola.

Vediamo dunque che, lasciati a loro stessi, i sistemi tendono ad assumere configurazioni con il massimo valore di w , cui corrisponde la massima probabilità di occorrenza.

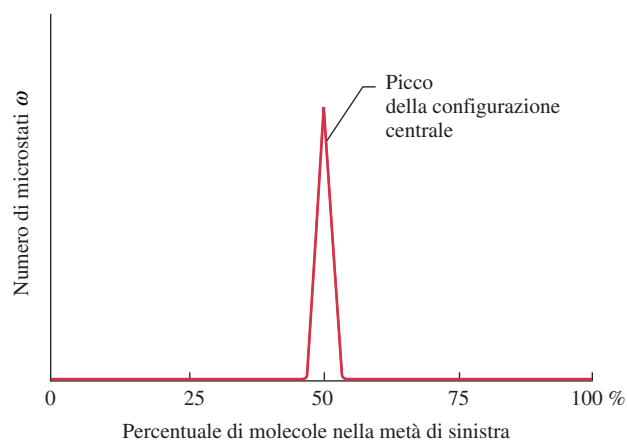


FIGURA 24.17 Grafico che illustra, per un numero *elevato* di molecole, il numero di microstati che comportano la presenza di una data percentuale di molecole nella metà sinistra della scatola. Quasi tutti i microstati corrispondono a una suddivisione approssimativamente equa delle molecole tra le due metà della scatola. Questi microstati formano il picco di *configurazione centrale* del diagramma. Per $N \approx 10^{22}$ il picco è molto più stretto di quanto si possa disegnare su questo grafico.

Altrove avevamo visto anche che i sistemi tendono spontaneamente ad assumere configurazioni di massima entropia. Deve esistere quindi un legame tra probabilità ed entropia. Qualsiasi correlazione tra le due grandezze deve tener conto di questi due fatti:

1. La probabilità di occorrenza di due sottosistemi è uguale al *prodotto* delle singole probabilità;
2. L'entropia di un sistema che consiste di due sottosistemi è la *somma* delle loro entropie.

Significa che la probabilità (come per il lancio delle monete) ha carattere moltiplicativo, mentre l'entropia (come l'energia e il volume) ha carattere additivo.

Da qui l'ipotesi che la relazione tra probabilità ed entropia debba comprendere l'operatore logaritmo, il più semplice modo (ed anche l'unico) di legare quantità che si moltiplicano con quantità che si sommano. Infatti

$$\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b.$$

Il fisico austriaco Ludwig Boltzmann per primo mise in luce la relazione tra entropia e probabilità nel 1877, proponendo la formula logaritmica oggi chiamata *equazione dell'entropia di Boltzmann*:

$$S = k \ln w, \quad (24.20)$$

in cui $k (= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})$ è la costante di Boltzmann che già incontrammo nel Paragrafo 21.5, e w rappresenta la molteplicità associata alla configurazione di cui vogliamo calcolare l'entropia S . L'entropia delle nove configurazioni che compaiono nella Tabella 24.1 sono ricavate con quest'equazione.

Nell'applicare l'Equazione 24.19 per calcolare w , la vostra calcolatrice può rifiutarsi di darvi il fattoriale di numeri superiori a poche centinaia, un numero davvero esiguo nel trattare i sistemi macroscopici. Esiste fortunatamente un'ottima formula approssimata, nota come *approssimazione di Stirling*, non per $N!$, ma per $\ln N!$, proprio quel che serve per calcolare l'entropia. L'approssimazione di Stirling è

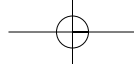
$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (24.21)$$

Il suo ideatore non è lo stesso Stirling del ciclo termodinamico illustrato nella Figura 24.11.

Entropia e disordine

L'equazione di Boltzmann (Equazione 24.20) è idonea a calcolare l'entropia di sistemi termodinamici molto più complicati dei semplici esempi già presentati, come la suddivisione di molecole tra le due metà di una scatola. Appliciamola qualitativamente al caso di una tazzina di caffè rimescolato col cucchiaino, ove il caffè ruota rallentando fino ad arrestarsi. Rivolgiamo l'attenzione non alla posizione delle molecole, come abbiamo fatto nell'esempio della scatola, ma alla loro velocità.

Lo stato finale di quiete, in cui le velocità delle molecole hanno direzioni casuali, contiene molti più microstati dello stato iniziale, in cui le molecole hanno il loro moto prevalentemente orientato secondo la direzione di rotazione, o



una direzione molto vicina. In breve

$$w_{\text{quiete}} > w_{\text{rot}}.$$

Dall'Equazione 24.20 segue allora

$$S_{\text{quiete}} > S_{\text{rot}}.$$

In base alla seconda legge della termodinamica, il caffè, lasciato alla sua sorte, tende spontaneamente allo stato di maggior entropia. Non succede mai il contrario. Di conseguenza il comportamento spontaneo del caffè tende a passare dalla condizione di moto rotatorio a quella di quiete. Per questo non assistiamo mai a un caffè che comincia a rotare da solo nella tazzina.

Spesso associamo l'entropia al *disordine* e talvolta affermiamo con la seconda legge che il disordine di un sistema chiuso cresce sempre. Se pensiamo alla tazzina di caffè, questo concetto risulta chiaro. Lo stato finale, con i suoi moti di natura puramente casuale, è certamente più disordinato di quello iniziale, in cui le direzioni di moto delle molecole sono prevalentemente ordinate. In genere però l'associazione del concetto di disordine a quello di entropia richiede una definizione attenta del disordine, con riferimento allo specifico processo in esame. In ossequio all'ordine evidente che riempie la nostra quotidiana esperienza, vita compresa, il fisico e scrittore scientifico Timothy Ferris, spingendo forse il concetto al limite, scrisse:

“L'entropia, anche se su scala universale cresce, localmente può subire riduzioni. Si potrebbe al limite pensare che l'eccitazione offerta dalla vita, dall'arte, dalla scienza e dallo spettacolo di una città in fermento con le sue biblioteche e i

suoi teatri, sia in fondo in fondo l'eccitazione di vedere una volta tanto sconfitto il principio d'entropia.”

PROBLEMA SVOLTO 24.9 (a) In quanti modi indipendenti 200 molecole possono suddividersi equamente tra le due metà di un recipiente? (b) Quanti microstati prevedono che 150 molecole si dispongano in una metà e le rimanenti 50 nell'altra?

Soluzione (a) Ponendo $N = 200$ ed $N_1 = N_2 = 100$ nell'Equazione 24.29, si calcola

$$\begin{aligned} w &= \frac{N!}{N_1!N_2!} = \\ &= \frac{200!}{100!100!} = \frac{2,22 \times 10^{373}}{(3,72 \cdot 10^{156})(3,72 \cdot 10^{156})} = \\ &= 1,60 \cdot 10^{60}. \end{aligned}$$

Si noti il valore enorme dei fattoriali. Li si può calcolare, facendo uso di normali calcolatrici, solo ricorrendo all'approssimazione di Stirling (Equazione 24.21).

(b) Ora $N = 200$, $N_1 = 150$ ed $N_2 = 50$. Di nuovo applicando la (24.19) si ottiene

$$\begin{aligned} w &= \frac{N!}{N_1!N_2!} = \\ &= \frac{200!}{(150!)(50!)} = \frac{2,22 \cdot 10^{373}}{(1,86 \cdot 10^{261})(1,71 \cdot 10^{63})} = \\ &= 6,97 \cdot 10^{48}. \end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due molteplicità, si viene a sapere che la prima configurazione (equisuddivisione) è 200 miliardi di volte più probabile della seconda. Al crescere di N , l'equisuddivisione domina subito senza rivali, come illustra la Figura 24.17.

DOMANDE A RISPOSTA MULTIPLA

24.1 Processi a senso unico

24.2 Definizione di variazione entropica

- Quali delle seguenti trasformazioni presentano variazione d'entropia nulla?
 - Isobara.
 - Isoterma.
 - Adiabatica.
 - Isocora.
 - Nessuna delle precedenti perché è sempre $\Delta S > 0$.
- Una mole di gas ideale è allo stato iniziale p_0 , V_0 e T_0 . Il gas viene riscaldato a volume costante fino alla temperatura $2T_0$, poi lasciato espandere isotermicamente fino al volume $2V_0$ e infine raffreddato isobaricamente fino alla temperatura T_0 . La variazione entropica complessiva è
 - $\Delta S = (5R/2) \ln 2$.
 - $\Delta S = 5R/2$.
 - $\Delta S = R \ln 2$.
 - $\Delta S = 3R/2$.
 - $\Delta S = 0$.

24.3 Variazioni entropiche nei processi irreversibili

- Un blocco di alluminio a temperatura iniziale di 80°C viene gettato in un recipiente d'acqua a temperatura iniziale di 25°C . Dopo un po' il complesso raggiunge una temperatura d'equilibrio pari a 31°C .

(a) Durante il processo

- $\Delta S_{\text{al}} > 0$.
- $\Delta S_{\text{al}} = 0$.
- $\Delta S_{\text{al}} < 0$.

(b) Durante il processo

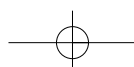
- $\Delta S_{\text{ac}} > 0$.
- $\Delta S_{\text{ac}} = 0$.
- $\Delta S_{\text{ac}} < 0$.

(c) Durante il processo

- $|\Delta S_{\text{ac}}| > |\Delta S_{\text{al}}|$.
- $|\Delta S_{\text{ac}}| = |\Delta S_{\text{al}}|$.
- $|\Delta S_{\text{ac}}| < |\Delta S_{\text{al}}|$.

24.4 Seconda legge della termodinamica

- Quali dei seguenti fenomeni sono conseguenza della seconda legge della termodinamica?
 - Il calore fluisce dalla temperatura maggiore a quella minore.
 - Gli oggetti a contatto tendono ad assumere una temperatura comune.
 - Tutti i sistemi che generano ordine partendo dal disordine richiedono un agente esterno.



24.5 Entropia e rendimento dei motori termici

5. Una macchina di Carnot cede 3 J di calore al serbatoio freddo per ogni 2 J di lavoro prodotto.
- (a) Qual è il rendimento di questa macchina di Carnot?
(A) 1/3. (B) 2/5. (C) 3/5. (D) 2/3.
- (b) Sia $T_2 = 27^\circ\text{C}$. Che cosa si può dire riguardo a T_1 ?
(A) $T_1 = 627^\circ\text{C}$. (B) $T_1 = 227^\circ\text{C}$.
(C) $T_1 > 627^\circ\text{C}$. (D) $T_1 < 227^\circ\text{C}$.
(E) $227^\circ\text{C} < T_1 < 627^\circ\text{C}$.

24.6 Entropia e rendimento dei frigoriferi

6. Consideriamo una pompa di calore ideale e una stufa elettrica perfetta. Quest'ultima converte il 100 % dell'energia elettrica in energia termica; nella pompa di calore si converte il 90 % dell'energia elettrica in lavoro, che viene immesso nella macchina frigorifera di Carnot. Qual è il modo più «efficiente» di scaldare una casa? Si trascurino i costi d'investimento e di manutenzione.
- (A) La stufa elettrica è sempre la più efficiente.
(B) La pompa di calore è sempre la più efficiente.
(C) La pompa di calore è più efficiente purché la temperatura esterna non sia troppo calda.
(D) La pompa di calore è più efficiente purché la temperatura esterna non sia troppo fredda.

24.7 Rendimenti delle macchine reali

7. Un motore reale ha un rendimento del 33 %. Eroga 24 J di lavoro ad ogni ciclo.
- (a) Quanto calore assorbe dalla sorgente calda ad ogni ciclo?
(A) 8 J. (B) 16 J. (C) 48 J. (D) 72 J.
(E) Non si può rispondere se non si tratta di una macchina di Carnot.
- (b) Quanto calore cede alla sorgente fredda ad ogni ciclo?
(A) 8 J. (B) 16 J. (C) 48 J. (D) 72 J.
(E) Non si può rispondere se non si tratta di una macchina di Carnot.
- (c) Poniamo $T_2 = 27^\circ\text{C}$. Che cosa si può dire riguardo T_1 ?
(A) $T_1 = 450^\circ\text{C}$. (B) $T_1 = 177^\circ\text{C}$.
(C) $T_1 > 177^\circ\text{C}$. (D) $T_1 < 177^\circ\text{C}$.
(E) $177^\circ\text{C} < T_1 < 450^\circ\text{C}$.
8. Un motore reale realizza un rendimento pari al 75 % di quello di Carnot operante fra le stesse temperature. Eroga una potenza di 100 W e scarica nella sorgente fredda alla

temperatura di 27°C una potenza termica di 300 W. Qual è la temperatura T_1 ?

- (A) 27°C . (B) 77°C . (C) 127°C . (D) 177°C .

24.8 Riordino delle idee sulla seconda legge

9. Un emulo di Archimede Pitagorico sostiene di aver inventato quattro motori termici, tutti operanti tra le temperature di 400 K e 300 K. Eccone i dati tecnici riferiti a un ciclo:

	Q_1	Q_2	$ L $
Motore 1	200 J	-175 J	40 J
Motore 2	500 J	-200 J	400 J
Motore 3	600 J	-200 J	400 J
Motore 4	100 J	-90 J	10 J

- (a) Quali motori violano la prima legge della termodinamica?
(A) 1. (B) 2. (C) 3. (D) 4.
- (b) Quali motori violano la seconda legge della termodinamica?
(A) 1. (B) 2. (C) 3. (D) 4.

24.9 Aspetto statistico dell'entropia

10. Si devono suddividere 10 particelle in due recipienti.
- (a) La configurazione avente 3 particelle da una parte e 7 dall'altra quanti microstati comprende?
(A) 120. (B) 30 240.
(C) 3 628 800. (D) $6,3 \cdot 10^9$.
- (b) Quante configurazioni sono possibili?
(A) 1. (B) 11.
(C) 120. (D) 1024.
(E) 3 628 800.
- (c) Quanto microstati comprende l'intero sistema?
(A) 1. (B) 11.
(C) 120. (D) 1024.
(E) 3 628 800.
- (d) Quali configurazioni hanno il massimo numero di microstati?
(A) 0, X. (B) III, VII. (C) IV, VI. (D) V, V.
11. In una scatola si hanno sei molecole identiche e in un'altra ve ne sono altre due. I sistemi vengono rimescolati e alla fine si hanno quattro molecole per scatola. Qual è la variazione di entropia del processo?
(A) $k/2$. (B) $k \ln(5/2)$.
(C) $k \ln(4/3)$. (D) $k \ln 20$.

QUESITI

- Fra i seguenti fenomeni ce n'è qualcuno reversibile? (a) Rompere una bottiglietta vuota; (b) preparare un cocktail; (c) caricare un orologio; (d) sciogliere un cubetto di ghiaccio in un bicchiere di tè freddo; (e) bruciare una catasta di legna; (f) perforare un pneumatico d'automobile; (g) riscaldare elettricamente un blocco metallico; (h) espandere isotermicamente un gas reale sollevando un pistone; (i) dare una mano a Schubert terminando l'*Incompiuta*; (j) scrivere questo libro.
- Esponete qualche esempio di processo irreversibile che avviene in natura.
- Esistono processi naturali reversibili?
- Dare una spiegazione qualitativa di come due superfici che strisciano aumentino la loro energia interna per opera delle forze d'attrito. Perché non si manifesta l'effetto opposto (energia interna che si traduce in moto)?
- Il corpo umano è una macchina termica?
- Non potremmo definire ugualmente bene il rendimento di un motore come $\eta = |L|/|Q_2|$, anziché $\eta = |L|/|Q_1|$? Perché non lo facciamo?
- I rendimenti delle centrali elettronucleari sono minori di quelli delle centrali termoelettriche. Perché?
- Si può convertire totalmente in calore una data quantità di energia meccanica? Se sì, se ne dia qualche esempio.

9. Un inventore suggerisce di scaldare una casa in questo modo. Una macchina tipo frigorifero sottrae calore alla Terra e la immette nella casa. Egli sostiene che l'energia termica prodotta superi l'energia meccanica spesa. Cosa ne dite?
10. Commentate questa affermazione. "Un motore converte moti meccanici disordinati in un moto meccanico ordinato."
11. Un motore che operi tra la temperatura superficiale del mare e la sua temperatura in profondità è concettualmente proponibile? È realizzabile in pratica?
12. Si può esprimere il lavoro svolto in una trasformazione irreversibile in termini di area sul diagramma p - V ?
13. Se la macchina di Carnot lavora con qualsiasi fluido motore, entro certi limiti forse lo stesso si può dire dei motori reali. Perché dunque ci impegnamo tanto a ricercare combustibili adatti, come carbone, benzina e sostanze fissili, se poi, magari, potrebbero andar bene anche i sassi?
14. In che condizioni un motore ideale può ottenere un rendimento del 100 %?
15. Che fattori limitano il rendimento di una macchina reale?
16. Desiderate aumentare il più possibile il rendimento di un motore di Carnot. Avete la possibilità sia di aumentare T_1 di una certa quantità tenendo costante T_2 , sia di diminuire T_2 della medesima quantità tenendo costante T_1 . Quale scelta vi conviene?
17. Spiegate perché si può scaldare un locale tenendo aperta la porta del forno, ma non si può raffreddarlo tenendo aperta la porta del frigorifero.
18. Perché il consumo di un'automobile è leggermente maggiore d'inverno che d'estate?
19. Periodicamente compare un inventore che annuncia di aver perfezionato un dispositivo che genera lavoro consumando poco o punto combustibile. Qual è la vostra reazione in questi casi? (a) L'inventore ha probabilmente ragione. (b) L'inventore ha sbagliato le misure. (c) L'inventore è un impostore. Ritenete che questi casi vadano esaminati con cura da un comitato di scienziati e ingegneri? Sarebbero giustificati gli sforzi e l'impegno richiesti?
20. Come si è visto le macchine termiche riversano consistenti quantità di energia alle loro sorgenti fredde. È un peccato buttare via tanta energia. Perché non utilizzare questo calore come sorgente calda per un'altra macchina termica?
21. Ideate esempi in cui l'entropia di un sistema diminuisce e spiegate perché in quei casi non si viola la seconda legge della termodinamica.
22. Gli esseri viventi violano la seconda legge della termodinamica? Per esempio, un pulcino che prende forma da un uovo costituisce un sistema via via più organizzato. Ma aumentare l'entropia significa aumentare il disordine e la disorganizzazione. Questo significa che l'entropia di un pulcino davvero diminuisce durante la crescita?
23. Due contenitori di gas a temperature diverse sono isolati dall'ambiente esterno e separati tra loro mediante un diaframma che consente lo scambio termico. Per far sì che l'entropia diminuisca, cosa dovrebbe succedere? E per far aumentare l'entropia? Cosa in realtà è più probabile che succeda?
24. Nei moti meccanici puri vi è variazione di entropia?
25. Dimostrare che, convertendo lavoro in calore per effetto dell'attrito tra due superfici striscianti, l'entropia totale aumenta.
26. Dal Sole alla Terra fluisce energia termica. Dimostrare che l'entropia del sistema Sole-Terra aumenta a causa di questo trasferimento.
27. È vero che l'energia termica dell'Universo diventa sempre meno disponibile a trasferimenti utili di energia?
28. Consideriamo una scatola contenente pochissime molecole – diciamo cinque. Potrebbe capitare di tanto in tanto che esse si vengano a trovare tutte simultaneamente nella metà di sinistra, lasciando la parte destra completamente vuota. Si tratta del processo inverso a quello di libera espansione, che già abbiamo dichiarato essere *irreversibile*. Che spiegazione ne date?
29. Un elastico diventa un po' più caldo dell'ambiente subito dopo che lo si è allungato repentinamente; viceversa succede quando di colpo lo si lascia contrarre. Un elastico teso sotto l'effetto di un carico, se riscaldato si contrae. Dare spiegazione di questi fenomeni sapendo che l'elastico è composto di atomi legati in lunghe catene di molecole intrecciate trasversalmente tra di loro, che hanno orientazione grossolanamente casuale.
30. Mescolando un mazzo di 52 carte da gioco fino a raggiungere una certa disposizione, che effetti si producono sull'entropia del sistema? È appropriato applicare il concetto di entropia in questo caso? In caso affermativo, si spieghi come sarebbe possibile ottenere un effetto di raffreddamento eseguendo l'operazione adiabaticamente.
31. Commentate la seguente affermazione di Panofsky e Phillips: "Dal punto di vista della fisica formale, esiste una sola grandezza asimmetrica rispetto al tempo: l'entropia. Sarebbe dunque ragionevole assumere la seconda legge della termodinamica come metodo per stabilire il verso del tempo indipendentemente da qualsiasi sistema di riferimento; potremmo per esempio scegliere come positivo il verso in cui si ha statisticamente crescita di disordine o di entropia." Si veda D. Layzer, *La freccia del tempo*, «Le Scienze», apr. 1976, p. 26.
32. Si spieghi questa affermazione: "I raggi cosmici continuano a *diminuire* l'entropia della Terra laddove cadono." Perché non si tratta di una contraddizione della seconda legge?
33. Quando accatastiamo delle carte da gioco o sistemiamo i mattoni per costruire una casa aumentiamo l'ordine fisico delle cose. È forse una violazione della seconda legge della termodinamica?
34. La termodinamica che conosciamo sulla Terra, notoriamente applicabile a corpi circoscritti e isolati, vale anche per l'intero Universo? L'Universo è dunque circoscritto? E da che cosa è isolato?
35. La temperatura e la pressione sono esempi di grandezze *intensive* di un sistema, per cui i loro valori sono indipendenti dalle dimensioni del sistema stesso. L'entropia invece, al pari dell'energia interna, è una grandezza *estensiva*, cioè di valore proporzionale alla sua estensione. Se ne discuta.
36. La prima e la seconda legge della termodinamica sono state parafrasate nel seguente modo: (1) Non si può vincere. (2) Non si può nemmeno pareggiare. Si spieghi il senso di queste inconsuete formulazioni.

Esercizi

24.1 Processi a senso unico

24.2 Definizione di variazione entropica

1. Un gas ideale compie un'espansione isoterma reversibile alla temperatura di 132°C . L'entropia del gas aumenta di $46,2\text{ J/K}$. Quanto calore è stato assorbito?
2. Si supponga che la variazione d'entropia subita dal sistema per passare dal punto a al punto b della Figura 24.18 attraverso il percorso 1 sia di $+0,60\text{ J/K}$. Qual è la variazione entropica per passare (a) da a a b attraverso il percorso 2 e (b) da b ad a sempre per il percorso 2?

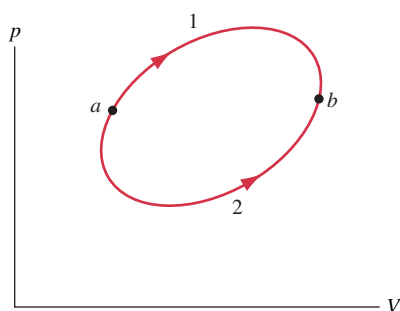


FIGURA 24.18 Esercizio 2.

3. Calcolare per il ciclo di Carnot rappresentato in Figura 24.19 (a) il calore assorbito e (b) il lavoro svolto dal sistema.

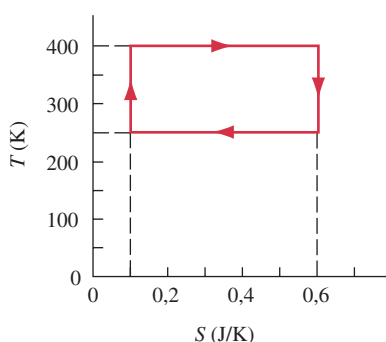


FIGURA 24.19 Esercizio 3.

4. Quattro moli di un gas ideale subiscono espansione dal volume V_1 al volume $V_2 = 3,45V_1$. Se l'espansione è isoterma a una temperatura $T = 410\text{ K}$, trovate (a) il lavoro compiuto dal gas che si espande e (b) la variazione di entropia. (c) Se l'espansione anziché isoterma è adiabatica reversibile, qual è la variazione di entropia?
5. Trovare (a) l'energia termica assorbita e (b) la variazione di entropia di un blocco di rame, avente massa di $1,22\text{ kg}$, al crescere della temperatura da $25,0^\circ\text{C}$ a 105°C in una trasformazione reversibile.
6. Trasferendo calore dall'acqua senza agitarla alla temperatura di 0°C e alla pressione atmosferica, se ne provoca il

congelamento. Si supponga invece di riuscire a raffreddarla alla temperatura di $-5,0^\circ\text{C}$ prima che cominci a formarsi il ghiaccio. Si calcoli la variazione entropica connessa con il rapido congelamento di $1,0\text{ g}$ di acqua che ne consegue.

24.3 Variazioni entropiche per processi irreversibili

7. Un gas ideale compie un'espansione isoterma reversibile alla temperatura di 77°C , aumentando il suo volume da $1,3\text{ L}$ a $3,4\text{ L}$. La variazione di entropia del gas è 24 J/K . Quante sono le moli di gas presenti?
8. Si supponga che una data quantità di calore, 260 J , venga trasferita per conduzione da un serbatoio termico alla temperatura di 400 K ad altri serbatoi termici di temperature (a) 100 K , (b) 200 K , (c) 300 K e (d) 360 K . Si calcoli la variazione entropica per ciascuno dei casi nella sequenza indicata e se ne discuta la tendenza.
9. Una barra di ottone è in contatto con un serbatoio termico alla temperatura di 130°C da un estremo e con altro serbatoio alla temperatura di $24,0^\circ\text{C}$ dall'altro. (a) Calcolare la variazione d'entropia conseguente al passaggio di 1200 J di calore attraverso la barra. (b) L'entropia della barra cambia durante il processo?

24.4 Seconda legge della termodinamica

10. Un blocco di rame di massa $50,0\text{ g}$ a una temperatura di 400 K viene posto in un contenitore isolante assieme a un blocco di piombo di massa 100 g avente temperatura di 200 K . (a) Qual è la temperatura di equilibrio di questo sistema costituito dai due blocchi? (b) Qual è la variazione di energia interna del sistema dei due blocchi quando passa dalla condizione iniziale alla condizione di equilibrio? (c) Qual è la variazione di entropia del sistema dei due blocchi? (Si veda la Tabella 23.2.)
11. Una miscela di $1,78\text{ kg}$ di acqua e 262 g di ghiaccio in equilibrio alla temperatura di 0°C viene portata, durante un processo reversibile, a uno stato di equilibrio finale dove il rapporto delle masse acqua-ghiaccio è $1/1$ alla temperatura di 0°C . (a) Calcolate la variazione di entropia del sistema durante questo processo. (b) Il sistema viene quindi riportato al primo stato di equilibrio, ma in modo irreversibile (utilizzando un becco Bunsen, per esempio). Calcolate la variazione di entropia del sistema durante questo processo. (c) La vostra risposta è in accordo con la seconda legge della termodinamica?
12. In un esperimento, 196 g di alluminio alla temperatura di 107°C vengono mischiati con $52,3\text{ g}$ di acqua alla temperatura di $18,6^\circ\text{C}$ senza altri scambi di calore. (a) Calcolate la temperatura di equilibrio. Trovate la variazione di entropia (b) dell'alluminio, (c) dell'acqua e (d) del sistema alluminio-acqua. (Suggerimento: vedere il Problema svolto 24.3.)

24.5 Entropia e rendimento dei motori termici

13. Una macchina termica di Carnot assorbe $52,4\text{ kJ}$ di calore e ne scarica $36,2\text{ kJ}$ ogni ciclo. Calcolate (a) il rendimento e (b) il lavoro compiuto per ogni ciclo.

14. Il motore di un'automobile fornisce lavoro in misura di 8,18 kJ ad ogni ciclo. (a) Prima di una messa a punto il rendimento è del 25,0 %. Calcolate il calore assorbito dal combustibile e quello scaricato in atmosfera ad ogni ciclo. (b) Dopo una messa a punto il rendimento è diventato del 31,0 %. Quali sono i nuovi valori delle quantità calcolate sopra?
15. Calcolare il rendimento di una centrale termoneucleare che consuma 382 tonnellate di carbone ogni ora per generare una potenza elettrica di 755 MW. Il calore di combustione del carbone è di 28,0 MJ/kg.
16. Un motore *A* rispetto a un motore *B* ad ogni ciclo fornisce il quintuplo di lavoro, assorbe il triplo di calore e ne scarica il doppio. Determinare il rendimento dei due motori.
17. In un ciclo di Carnot l'espansione isoterma del gas ideale avviene alla temperatura di 412 K e la compressione isoterma alla temperatura di 297 K. Durante l'espansione il gas assorbe 2090 J di calore. Determinare (a) il lavoro svolto dal gas durante l'espansione isoterma, (b) il calore ceduto dal gas durante la compressione isoterma e (c) il lavoro compiuto sul gas durante la compressione isoterma.
18. In un ciclo di Carnot si ha un rendimento del 22 %. Le sue due sorgenti a temperatura costante differiscono di 75 °C. Trovare le due temperature.
19. Dimostrare che per il ciclo di Carnot illustrato nella Figura 24.8 il lavoro svolto dal gas durante la trasformazione *BC* ha lo stesso valore assoluto di quello svolto sul gas nella trasformazione *DA*.
20. (a) In una macchina termica di Carnot a due stadi, durante il primo stadio viene assorbita una quantità di calore $|Q_1|$ a una temperatura T_1 , viene eseguito il lavoro $|L_1|$ e viene espulsa una quantità di calore $|Q_2|$ a una temperatura più bassa T_2 . Nel secondo stadio viene assorbito il calore ceduto durante il primo, viene eseguito il lavoro $|L_2|$, e viene espulsa una quantità di calore $|Q_3|$ a una temperatura ancora inferiore T_3 . Dimostrate che il rendimento della macchina termica combinata è $(T_1 - T_3)/T_1$. (b) Una turbina combinata mercurio-vapore acqueo nel primo stadio assorbe calore dai vapori saturi di mercurio alla temperatura di 469 °C e scarica calore al vapore acqueo con temperatura di 238 °C. Il secondo stadio riceve il vapore a questa temperatura e lo scarica alla temperatura di 37,8 °C. Calcolare il massimo rendimento teorico della combinazione.
21. In una locomotiva a vapore, il vapore entra nei cilindri alla pressione di 16,0 bar, si espande adiabaticamente aumentando il volume di 5,60 volte e infine viene scaricato in atmosfera. Calcolare (a) la pressione del vapore dopo l'espansione e (b) il massimo rendimento teorico del ciclo.
22. Una mole di un gas ideale monoatomico viene utilizzata come fluido di lavoro di una macchina termica che percorre il ciclo mostrato nella Figura 24.20. Supponete $p_1 = 2p_0$, $V_1 = 2V_0$, $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Pa e $V_0 = 0,0225$ m³. Calcolate (a) il lavoro compiuto in ogni ciclo, (b) il calore fornito a ogni ciclo durante la trasformazione *abc* e (c) il rendimento del ciclo. (d) Qual è il rendimento di una macchina termica di Carnot funzionante tra la temperatura più alta e quella più bassa che si manifestano nel ciclo? Com'è questo rendimento rispetto a quello calcolato in (c)?

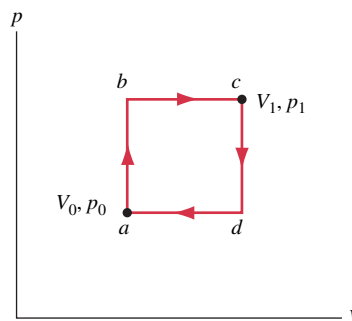
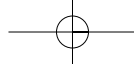


FIGURA 24.20 Esercizio 22.

24.6 Entropia e rendimento dei frigoriferi

23. Un congelatore per formare del ghiaccio estrae 185 kJ di calore alla temperatura di $-12,0$ °C. Il ciclo ha un'efficienza $\eta = 5,70$ e la temperatura ambiente è di $26,0$ °C. (a) Quanto calore cede al locale? (b) Quanto lavoro assorbe?
24. Un frigorifero di Carnot compie 153 J di lavoro per rimuovere 568 J di calore dal suo compartimento freddo. (a) Qual è l'efficienza del frigorifero? (b) Quanto calore viene rilasciato all'ambiente della cucina ad ogni ciclo?
25. Quanto lavoro bisogna compiere mediante un frigorifero di Carnot per estrarre 10,0 J di calore (a) da una sorgente alla temperatura di 7 °C e trasferirlo a un'altra alla temperatura di 27 °C. Ripetere per le coppie di temperature (b) -73 °C e 27 °C; (c) -173 °C e 27 °C; (d) -223 °C e 27 °C.
26. Un apparecchio per la liquefazione dell'elio si trova in laboratorio alla temperatura di 296 K. L'elio liquido nell'apparecchio ha la temperatura di 4,0 K. Volendo sottrarre 150 mJ di calore all'elio, calcolare la minima teorica quantità di calore che occorre cedere all'ambiente del laboratorio.
27. Un condizionatore d'aria ideale, che funziona come un frigorifero di Carnot, assorbe calore da una stanza alla temperatura di 25 °C e lo trasferisce al suo esterno, che si trova alla temperatura di 32 °C. Quanti joule di calore vengono sottratti alla stanza per ogni joule di energia elettrica richiesto dal motore della macchina?
28. Un inventore annuncia di aver creato una pompa di calore che estrae calore dall'acqua di un lago alla temperatura di $3,0$ °C e fornisce una potenza termica di 20 kW alla temperatura di 35 °C per il riscaldamento di un edificio, assorbendo solo 1,9 kW di energia elettrica. Come giudicate l'annuncio?
29. (a) Una macchina termica di Carnot opera tra le temperature di 322 K e 258 K. Quanto lavoro fornisce se assorbe 568 J di calore dalla sorgente calda? (b) Facendo percorrere alla macchina il ciclo al contrario, essa funge da frigorifero. Operando tra le medesime temperature, quanto lavoro richiede per estrarre 1230 J di calore dalla sorgente fredda?
30. Si usa una pompa di calore per riscaldare un edificio. La temperatura esterna è $-5,0$ °C e la temperatura all'interno dell'edificio deve essere mantenuta a 22 °C. L'efficienza del ciclo è 3,8 e la pompa di calore libera ogni ora 7,6 MJ di energia termica nell'edificio. Assumendo che si tratti di un ciclo frigorifero di Carnot, qual è la potenza meccanica di alimentazione per far funzionare la pompa di calore?



- 31. In un frigorifero lo scambiatore di calore del comparto cibi è alla temperatura di -13°C mentre il gas compresso nel condensatore esterno ha una temperatura di 25°C . Trovare l'efficienza di una macchina frigorifera di Carnot operante tra queste due temperature.
- 32. Il motore di un frigorifero ha una potenza di 210 W. Se il compartimento del freddo è alla temperatura di $-3,0^\circ\text{C}$ e l'aria esterna è alla temperatura di 26°C , supponendo che l'efficienza sia l'80 % di quella del frigorifero di Carnot, qual è la quantità massima di calore che può essere estratta dal compartimento cibi in 15 min?
- 33. Una macchina termica di Carnot opera tra le temperature T_1 e T_2 . Essa fa funzionare un frigorifero di Carnot che la-

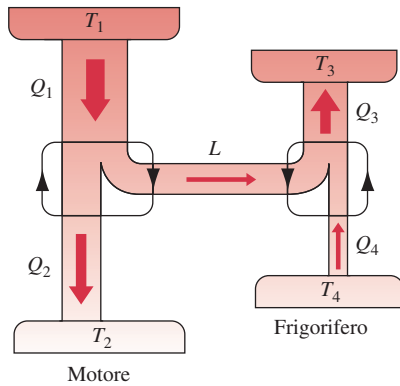


FIGURA 24.21 Esercizio 33.

vora tra due temperature diverse T_3 e T_4 (Figura 24.21). Trovate il rapporto $|Q_3|/|Q_1|$ in funzione delle quattro temperature.

24.7 Rendimenti delle macchine reali

24.8 Riordino delle idee sulla seconda legge

24.9 Aspetto statistico dell'entropia

- 34. (a) Ricavare l'approssimazione di Stirling (Equazione 24.21) sostituendo un integrale alla somma nell'espressione

$$\ln N! = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x dx .$$

(b) Per quali valori di N l'approssimazione di Stirling presenta un errore inferiore a 1 %, 0,1 %, $1 \cdot 10^{-6}$?

- 35. Consideriamo un recipiente diviso in due parti separate. (a) Inizialmente N molecole di un gas si trovano da una parte, mentre l'altra risulta vuota. Si calcoli la molteplicità di questa configurazione. (b) Una volta perforato il setto di separazione, il gas riempie uniformemente tutt'e due le parti e quindi $N/2$ molecole si trovano da ciascuna parte. Trovare la molteplicità dello stato finale. (c) Dimostrare che la variazione entropica è $\Delta S = kN \ln 2$. (d) Si confronti questo risultato con quello del Problema svolto 24.4 riguardante l'entropia nel processo di libera espansione, e si giustificano le somiglianze tra i due risultati.

PROBLEMI

- 1. A temperature bassissime il calore specifico molare di molti solidi è approssimativamente proporzionale a T^3 ; vale a dire che $C_V = AT^3$ ove A dipende dalla sostanza. Per l'alluminio $A = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^4)$. Trovare la variazione entropica di 4,8 mol di alluminio nell'innalzamento di temperatura da 5,0 K a 10 K.
- 2. Un corpo di capacità termica costante C viene riscaldato da una temperatura iniziale T_i a una temperatura finale T_f . (a) Si rappresenti il processo su un grafico di C/T in funzione di T e si dimostri graficamente che la variazione totale d'entropia ΔS (corpo + serbatoio) è positiva; (b) si dimostri che l'uso di serbatoi a temperature intermedie consentirebbe di condurre il processo con ΔS piccolo quanto si vuole.
- 3. Una mole di un gas ideale monoatomico percorre il ciclo mostrato nella Figura 24.22. (a) Quanto lavoro si compie

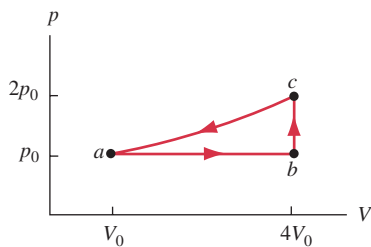


FIGURA 24.22 Problema 3.

sul gas in espansione da a a c lungo il percorso abc ? (b) Calcolare le variazioni di energia interna e di entropia nella trasformazione tra b e c . (c) Calcolare le variazioni di energia interna e di entropia in un ciclo completo. Si esprimano le risposte in funzione della pressione p_0 e del volume V_0 posseduti nel punto a del diagramma.

- 4. A una mole di gas biatomico ideale, con molecole rotanti ma non oscillanti, viene fatto percorrere il ciclo mostrato sul diagramma p - V nella Figura 24.23, ove $V_2 = 3V_1$. Determinate, in funzione di p_1, V_1, T_1 ed R : (a) p_2, p_3, T_3 e (b) $L, Q, \Delta E_{\text{int}}$ e ΔS per tutti i tre processi.

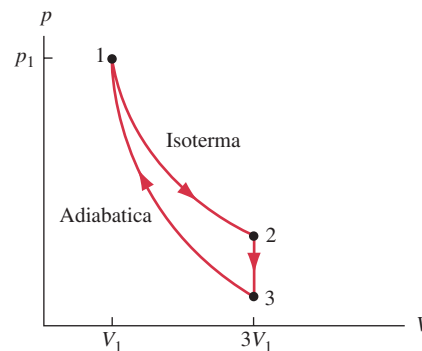
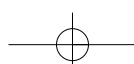


FIGURA 24.23 Problema 4.



5. Una mole di un gas monoatomico ideale passa da uno stato iniziale di pressione p_0 e volume V_0 a uno stato finale di pressione e volume doppi con due processi differenti. (I) Si espande il gas isotermicamente fino a raddoppiarne il volume e poi lo si comprime a volume costante fino allo stato finale. (II) Si comprime isotermicamente il gas fino a raddoppiarne la pressione e poi lo si espande isobaricamente fino al suo stato finale. Disegnate i due percorsi su un diagramma p - V . Per ciascuna trasformazione calcolate in funzione di p_0 e V_0 (a) il calore assorbito dal gas in ogni parte del processo; (b) il lavoro svolto sul gas in ogni parte del processo; (c) la variazione di energia interna del gas tra gli stati finale e iniziale; (d) la variazione entropica tra gli stati finale e iniziale.
6. Un cubetto di ghiaccio di massa 12,6 g alla temperatura di $-10,0^\circ\text{C}$ viene immerso in un lago la cui temperatura è di $+15,0^\circ\text{C}$. Calcolate la variazione di entropia subita dal sistema quando il cubetto di ghiaccio raggiunge l'equilibrio termico con il lago. (*Suggerimento*: il cubetto di ghiaccio influenzerà la temperatura del lago?)
7. Un sistema consiste di due corpi posti a contatto termico. Il corpo 1 ha massa m_1 , calore specifico c_1 e temperatura iniziale è $T_{1,i}$. Il corpo 2 ha massa m_2 , calore specifico c_2 e temperatura iniziale è $T_{2,i} < T_{1,i}$. Mentre il corpo 1 lentamente si raffredda, il corpo 2 pian piano si riscalda. (a) Trovare un'espressione per la temperatura T_2 del corpo 2 in funzione della temperatura T_1 del corpo 1. (b) Trovare la variazione entropica ΔS del sistema in funzione di T_1 . (c) Dimostrare che ΔS raggiunge un massimo quando i due corpi sono alla stessa temperatura.
8. A due moli di un gas ideale monoatomico viene fatto percorrere il ciclo mostrato nella Figura 24.24. Il processo bc

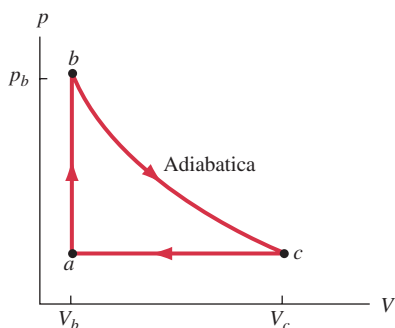


FIGURA 24.24 Problema 8.

è un'espansione adiabatica reversibile; $p_b = 10,5$ bar, $V_b = 1,22$ m³ e $V_c = 9,13$ m³. Si calcoli per ogni ciclo (a) il calore fornito al gas, (b) il calore restituito dal gas, (c) il lavoro totale compiuto dal gas e (d) il rendimento.

9. Una mole di gas monoatomico ideale a volume iniziale di 10 L e temperatura iniziale di 300 K viene scaldata a volume costante alla temperatura di 600 K, poi espansa isotermicamente alla sua pressione iniziale e infine compressa isobaricamente fino al suo stato iniziale. (a) Calcolare il calore assorbito in un ciclo. (b) Qual è il lavoro netto svolto dal gas durante un ciclo? (c) Qual è il rendimento del ciclo?
10. Una macchina termica a combustione interna di benzina può essere approssimata dal ciclo mostrato nella Figura 24.25. Supponete che la miscela aria-benzina sia un gas ideale e utilizzate un rapporto di compressione di 4/1 ($V_d = 4V_a$). Supponete che $p_b = 3p_a$. (a) Determinate la pressione e la temperatura in ognuno dei punti di vertice del diagramma p - V in funzione di p_a e T_a . (b) Qual è il rendimento del ciclo?

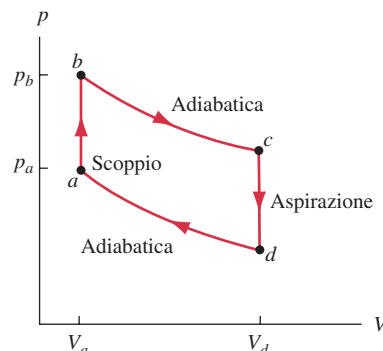


FIGURA 24.25 Problema 10.

11. (a) Riportate accuratamente su diagramma p - V il percorso di un ciclo di Carnot per 1,00 mol di gas ideale. Nel punto A (Figura 24.8) sia $p = 1,01$ bar e $T = 300$ K, mentre nel punto B sia $P = 0,505$ bar e $T = 300$ K. La temperatura T_2 sia di 100 K. Si assuma $\gamma = 1,67$. (b) Calcolare graficamente il lavoro compiuto in questo ciclo. (c) Confrontarlo col valore calcolato analiticamente.

